ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

9. BAND, HEFT 3

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben August 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Seite

Kurt Hess und *Carl Trogus*, Zur Kenntnis des Röntgendiagramms von Papier. Höhere Orientierungen bei Cellulosematerialien. II. (Mit 7 Figuren auf 2 Tafeln.) (Eingegangen am 2. 6. 30) 169

Lew Kowarski, Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 30) 173

Georg Cronheim und *Paul Günther*, Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen. (Eingegangen am 26. 6. 30.) 201

S. S. Bhatnagar und *Krishna Gopal Mathur*, Die Chemiluminescenz der Antimonhalogenide. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 6. 30) 229

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Braune und *G. Engelbrecht*, Über den Raman-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$. (Eingegangen am 17. 7. 30.)

A. Petrikaln, Über den Einfluß des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe. (Nach den Versuchen von Herrn E. Mazurs.) (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 7. 30.)

Alfred Coehn und *Theodor Spitta*, Der Einfluß der Trocknung auf die Photolyse des Kohlendioxyds. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 30.)

Werner Kuhn und *E. Braun*, Gestalt optischer Absorptionsbanden bei Lösungen. (Eingegangen am 26. 7. 30.)

F. Halla und *F. X. Bosch*, Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. I. Die rhombischen Mischkristalle aus Schwefel und Selen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 30. 7. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Zur Kenntnis des Röntgendiagramms von Papier.
Höhere Orientierungen bei Cellulosematerialien. II[1]).

Von

Kurt Hess und Carl Trogus.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren auf 2 Tafeln.)

(Eingegangen am 2. 6. 30.)

Aus Röntgendiagrammen von Papieren aus mercerisierter und aus natürlicher Cellulose und denen von Kaolin geht hervor, dass Cellulose im Papier höher orientiert ist als in den Fasern und dass bei Verwendung von Kaolin als Füllstoff dieses gleichfalls orientiert eingelagert ist.

Aus einer Röntgenuntersuchung verschiedener Cellulosematerialien war hervorgegangen, dass Deformationsstrukturen der Cellulose eine grössere Verbreitung haben als bisher angenommen wurde. Im besonderen zeigten auch zahlreiche Papiersorten bei der Durchstrahlung in verschiedenen Richtungen Röntgendiagramme mit teilweise starken Richteffekten, die besonders bei der Durchstrahlung parallel der Papierfläche zum Ausdruck kommen [Fig. 1[2])]. Dabei zeigen sich auf dem Äquator neben den Interferenzen der natürlichen Cellulose 1 0 1, 1 0 $\bar{1}$ und 0 0 2 noch zwei scharfe Interferenzen B_0 und B'_0, von denen B_0 der Lage nach mit der Interferenz 1 0 1 der Hydratcellulose praktisch zusammenfällt. Die Interferenz B'_0 ist der Lage nach die zweite Ordnung der Interferenz B_0. Demgegenüber sind die Interferenzen 1 0 $\bar{1}$ und 0 0 2 der Hydratcellulose nicht sicher aufzufinden.

Zur Klärung dieser Unsicherheit war die Untersuchung eines nachweislich aus Hydratcellulose hergestellten Papiers in Aussicht gestellt, worüber wir im folgenden kurz berichten[3]). In Fig. 2 und 3 sind die Röntgendiagramme bei Durchstrahlung parallel und senkrecht zur Papierfläche wiedergegeben. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Vermessung der Diagramme dieses Papiers und der des Diagramms der Fig. 1, sowie eines sicher nur aus natürlicher Cellulose bestehenden

[1]) I. Mitteilung: Naturw. 18, 437. 1930. [2]) Das Röntgendiagramm entspricht einem guten Briefpapier (M. K.-Papier, 11·8% Asche). [3]) Auch diese Papierherstellung verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. H. Wenzl. Das Papier war aus mit 17·5 Gewichtsproz. Natronlauge mercerisiertem Zellstoff bereitet worden. Aschengehalt des Papiers 0·26%.

Papiers[1]) zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, dass mit Ausnahme von B_0 und B'_0 die Interferenzen der Diagramme der beiden normalen Papiere vollkommen mit denen natürlicher Cellulosefasern übereinstimmen. Die Interferenzen des Papiers aus mercerisierter Cellulose sind mit denen mercerisierter Cellulosefasern identisch. Bei dem Papier aus mercerisierter Cellulose ist die Interferenz 1 0 1 bei Durchstrahlung senkrecht zur Papierfläche nur sehr schwach bzw. überhaupt nicht ausgebildet, bei Durchstrahlung parallel zur Papierfläche tritt sie dagegen stark auf. Weitere Unterschiede gegenüber der mercerisierten Faser bestehen darin, dass die Interferenz $1 0 \bar{1}$ bei paralleler Durchstrahlung schwächer, bei senkrechter Durchstrahlung dagegen stärker als die Interferenz 0 0 2 ist.

Tabelle 1.

Interferenz	Nat. Cellulosefasern	Merc. Cellulosefasern	Papier aus merc. Cellulose	Aschearmes Papier (0·3%)	Aschereiches Papier (11·8%)	Kaolin auf Cellitfolie durchstrahlt	
						senkrecht	parallel
1 0 1 nat.	6·02	—	—	6·1	6·2	—	—
1 0 1 merc. B_0	—	7·2—7·5	7·3	—	(7·1—7·3)	—	7·2[2])
$1 0 \bar{1}$ nat.	5·24	—	—	5·14	5·2	—	—
$1 0 \bar{1}$ merc.	—	4·4—4·6	4·5	—	—	—	—
0 0 2 nat.	3·97	—	—	4·0	4·0	—	—
0 0 2 merc.	—	4·1	4·1	—	—	—	—
1 2 0, 0 2 1 nat.	4·4	—	—	4·45	4·45	(4·4)[2])	—
0 2 1 merc.	—	4·55	4·5	—	—	—	—
B'_0	—	—	—	—	(3·6)	—	3·68

Die Verhältnisse bei dem Papier aus Hydratcellulose liegen also ganz ähnlich wie bei Cellophan und Transparit. Die zweite Ordnung der Interferenz 1 0 1 konnte auch bei Schwenkaufnahmen des Papiers aus mercerisierter Cellulose (Schwenkachse parallel der Ebene 1 0 1) nicht aufgefunden werden. Da ausserdem die Lage der in Frage stehenden Interferenz B_0 (vgl. Fig. 1) mitunter ein klein wenig gegenüber der Lage der Interferenz 1 0 1 der Hydratcellulose verschieden ist[3]), liegt die Vermutung nahe, dass die Interferenzen B_0 und B'_0 nicht von Hydratcellulose herrühren.

---

[1]) Dabei wurde die in Fig. 6 bzw. 7 der I. Mitteilung wiedergegebene Papiersorte verwendet. [2]) Diese Intensität scheint bei den verschiedenen Kaolinsorten etwas verschiedene Lage zu haben. [3]) Vgl. I. Mitteilung S. 438 Anm. 1.

Da für diese verhältnismässig scharfen Interferenzen die zur Leimung des Papiers verwendeten Materialien kaum in Betracht kommen, diese Interferenzen vielmehr auch bei nicht oder nur schwach geleimten Papieren sehr deutlich hervortreten, so müssen die bei der Papierherstellung verwandten mineralischen Füllstoffe für diese Interferenzen in Betracht gezogen werden, trotzdem das Röntgendiagramm der Papieraschen keine Linie aufweist, die mit diesen Interferenzen übereinstimmt (vgl. z. B. Fig. 4). Von den als Füllstoffe in Betracht kommenden Substanzen zeigt Bariumsulfat keine mit B_0 und B'_0 übereinstimmende Interferenz. Dagegen zeigen die von uns untersuchten Kaolinsorten zwei Interferenzen, die den in Frage stehenden Papierinterferenzen vollkommen entsprechen.

Nimmt man deshalb an, dass die bei paralleler Durchstrahlung des Papiers auftretenden Interferenzen B_0 und B'_0 tatsächlich von Kaolin herrühren, die bei senkrechter Durchstrahlung nicht zu beobachten sind, so muss man folgern, dass das Kaolin im Papier gerichtet eingelagert ist, und zwar so, dass die den Interferenzen B_0 und B'_0 entsprechende Ebene 0 0 1 nahezu[1]) mit der Papieroberfläche zusammenfällt.

Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man die Blättchenform der Kaolinkristallite in Betracht zieht und annimmt, dass die Blättchen sich bei der Papierherstellung parallel zur Papieroberfläche stellen. Die Leichtigkeit, mit der diese Orientierung der Kaolinkristallite tatsächlich erzielt werden kann, geht aus folgendem Versuch hervor. Streicht man eine mit Wasser angerührte Kaolinpaste auf einer amorphen Filmunterlage[2]) in dünner Schicht auf und durchstrahlt nach dem Eintrocknen der Paste senkrecht und parallel zur Filmoberfläche, so erhält man die in Fig. 5 und 6 wiedergegebenen Röntgendiagramme. Fig. 7 zeigt zum Vergleich das Diagramm des Kaolinpulvers in ungeordnetem Zustand.

Der Vergleich der Interferenzen der Fig. 5 mit denen des Papiers der Fig. 1 lässt deutlich erkennen, dass bei paralleler Einstrahlung das auf dem Film ausgebreitete Kaolinpulver nur die Interferenzen zeigt, die auch bei der Durchstrahlung von kaolinhaltigem Papier

[1]) Vgl. F. Rinne, Z. Krist. **61**, 118 bis 119. 1925. Kaolin kristallisiert monoklin-holoedrisch. Achsenverhältnis 0·5748 : 1 : 1·5997; $\beta = 83° 11'$. Vgl. dazu Rosenbusch und Mügge, Mikroskopische Physiographie, Bd. I, 2, S. 590. Stuttgart 1927.
[2]) Ein dünner Cellitfilm, der unter den Aufnahmebedingungen kein Röntgendiagramm liefert.

auftreten. Man kann daher mit grosser Sicherheit folgern, dass die Interferenzen B_0 und B'_0 bei Papier von Kaolinkristalliten herrühren, die orientiert eingelagert sind[1]).

Beim Veraschen des Papiers verwandelt sich das Kaolin in das wasserärmere Metakaolin, das ein anderes Röntgendiagramm wie Kaolin zeigt[2]), und dessen Bildung bekanntlich bei 550° C erfolgt.

Bei einer derartigen Struktur des Papiers liegt es nahe, die Güte eines Schreibpapiers, dem bekanntlich verhältnismässig grosse Kaolinmengen zugesetzt werden, mit dem Grad dieser Orientierung der Kaolinkristallite in Zusammenhang zu bringen, in dem Sinne, dass die Schreibfläche der durch die Interferenzen B_0 und B'_0 charakterisierten kristallographischen Ebene 0 0 1 der Kaolinkristallite entspricht, und dass die Cellulosefasern das Trägermaterial und der Leim die Kittsubstanz für Trägermaterial und Kaolinplättchen darstellt.

---

[1]) In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, dass der dem Kaolin chemisch nahestehende Asbest in Form des Asbestpapiers eine dem Kaolin in der Papierbahn zum Verwechseln ähnliche Lage und Orientierung der Interferenzen aufweist. [2]) Vgl. dazu F. Rinne, loc. cit. und Fig. 4.

Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz.

Von

Lew Kowarski.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 30.)

Es werden einige typische Bindungsverhältnisse der organischen und anorganischen Chemie auf Grund der Begriffe des „Elektronendubletts“ und „Elektronenoktetts“ (im Sinne von LEWIS-LANGMUIR) und vor allem auf Grund des neuen Begriffes des „Polübergangs“ in rein qualitativer Weise behandelt.

A. Allgemeines.

1. Das Hauptziel der Elektronentheorie der Valenz war bisher das Studium der Verbindungskapazität der verschiedenen Elemente, d. h. die Erklärung der Zahlenverhältnisse, nach denen sich die verschiedenen Atome verbinden. Man erklärte also, warum ein Natriumatom ein und nur ein Chloratom zu binden vermag oder, warum ein Molekül $CoCl_3$ sich mit n Molekülen NH_3 vereinigen kann (wobei n von 3 bis 6 variiert) und welche Rückwirkung der Wert von n auf die Ionisierbarkeit der entsprechenden Kobaltammine haben kann.

Der Erfolg der Theorie ist auf diesem Gebiet bedeutend gewesen, und man kann sagen, dass heute ohne ihre Hilfe keine vernünftige Darlegung der anorganischen Chemie mehr möglich ist. Dagegen hat die Theorie viel weniger Einfluss auf die organische Chemie gehabt. In der Tat operiert man ja in der organischen Chemie nur mit einer kleinen Zahl von Elementen, deren Verbindungskapazität bekannt, fast unveränderlich und vor allem wenig interessant ist. Man ist so weit gekommen, streng zu beweisen, dass der Kohlenstoff immer vierwertig ist (mit Ausnahme erklärbarer Anomalien) oder zu zeigen, warum der Stickstoff bald drei-, bald fünfwertig ist — aber die Entwicklung der organischen Chemie hat davon gar keinen Vorteil gehabt. Das, was die Organiker interessiert, ist die Natur der Bindung, ihre Stabilität, ihre Ionisierbarkeit, ihre Zersplitterungsmöglichkeiten (THIELE).

Das sind nun gerade diejenigen Fragen, die die Elektronentheorie am meisten vernachlässigt hat. Man hat wohl festgestellt, dass jede einfache Bindung einem Elektronenpaar entspricht; aber anstatt die Struktur und das Verhalten dieser Paare zu studieren, interessierte

man sich bisher hauptsächlich für die Frage, wie die Paare sich zu Oktetts anordnen; dabei blieb das Oktett der Hauptbegriff der Elektronentheorie der Valenz (LANGMUIR).

Wir wollen versuchen, diese Lücke auszufüllen. In den folgenden Darlegungen nimmt das Dublett (= Elektronenpaar) den breitesten Raum ein, während das Oktett nur gegen den Schluss hin mit hereinspielt und sonst immer in zweiter Reihe steht. Wir werden zeigen, dass man es durch die Anwendung gewisser Hypothesen hinsichtlich der Natur der Dublettbindung erreichen kann, eine grosse Zahl von Erscheinungen der organischen Chemie zu einem in sich zusammenhängenden Komplex zu vereinigen.

Diese Hypothesen — oder besser, diese Postulate — besitzen gegenwärtig keine physikalisch-mathematische Rechtfertigung. Aber sie sind einfach und plausibel und sie ordnen sich so gut in die Gesamtheit der vorhandenen Theorien der organischen Chemie ein, dass man sagen kann, dass sie vom rein chemischen Standpunkt aus vollkommen gerechtfertigt sind.

2. Wir führen drei Postulate ein, von denen das zweite sich auf das erste und das dritte sich auf das zweite stützt:

Postulat I. Die Gruppe von zwei Elektronen (Dublett) ist auch dann stabil, wenn sie nicht einen Teil einer Gruppe von acht Elektronen (Oktett) bildet (und im letzteren Falle erst recht; siehe Abschn. 13). Das klassische Beispiel einer Dublettbindung ist das Molekül H_2. Selbst in diesem einfachsten Falle besitzen wir aber kein sicheres Modell der Bindung. Das einzige, was wir mit einiger Sicherheit behaupten können, ist, dass die beiden Elektronen in bezug auf die beiden Kerne symmetrisch angeordnet sind. Die ausserordentlich geringe Ionisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls scheint diese Hypothese zu stützen.

Wenn wir aber den einen der beiden $H^{\cdot}$-Kerne durch ein Alkalikation ersetzen, so wird das Molekül viel stärker ionisierbar. Diese Tatsache versuchen wir intuitiv durch die Annahme zu erklären, dass „wir im Natriumhydrid das Bindungsdublett als näher am Wasserstoff denn am Natrium befindlich betrachten können; das Wasserstoffatom wird also negativ[1]."

Um diesen vagen Begriff des „näher" zu präzisieren, führen wir ein zweites Postulat ein:

[1]) G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, S. 83. 1923.

Postulat II. Wenn ein Dublett zwei Atome A und B verbindet, so sind die beiden Bahnen symmetrisch in bezug auf einen gewissen Punkt (das „Dublettzentrum"), der auf der Verbindungslinie der beiden Kerne liegt.

Wenn A und B von gleicher Natur sind, so befindet sich das Dublettzentrum im gleichen Abstand von den beiden Kernen. Wenn aber die beiden Atome verschiedener Natur sind, so befindet sich das Dublettzentrum näher am weniger elektropositiven Atom (d. h. näher an dem Atom, das die grössere Affinität für die Elektronen aufweist).

Die Dublettbindung kann also alle Übergangsstufen zwischen der nichtpolaren Bindung (H_2, Diamant) und der fast vollkommenen polaren Bindung (LiH, CH_3Na) darbieten.

Ein drittes Postulat präzisiert den Mechanismus der Ionisation eines Moleküls mit Dublettbindung:

Postulat III. Wenn eines der beiden Atome, die durch ein Dublett verbunden sind, herausgerissen und zu einem einfach geladenen Kation $A^{\cdot}$ wird, so wird das Dublett gegen das Atom B gezogen derart, dass das Dublettzentrum mit dem Kern dieses Atoms zusammenfällt. Das System bildet so ein einfach geladenes Anion B^{-}.

Wenn nun das Atom B genügend elektropositiv ist (wie z. B. das Wasserstoffatom), so wird die Einverleibung der beiden Elektronen in ihm einen labilen Zustand hervorrufen. Das System strebt danach, in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren, d. h. das Anion besitzt eine starke Affinität zum Kation. Die Ionisierung wird also schwierig (LiH) oder sogar praktisch unmöglich sein (H_2, CH_3H).

Anders ist es, wenn das Atom B, das das Dublett trägt, durch seine anderen Valenzen an andere Atome geknüpft ist, von denen einige weniger elektropositiv sind als es selbst. In diesem Falle neigt das Anion dazu, in seinem Innern eine Umlagerung durchzuführen derart, dass der negative Pol von dem weniger elektropositiven Atom getragen wird. Diese Umlagerung entzieht im allgemeinen dem Atom B sein inneratomares Dublett; es gibt jedoch Fälle, wo das Atom B neutral wird, aber sein Dublett behält; der labile Zustand bleibt dann zum Teil erhalten.

Wir gehen jetzt daran, diese Erscheinung des Polübergangs an zahlreichen Beispielen zu studieren, und wir werden zeigen, dass ihr die meisten molekularen Umlagerungen der organischen Chemie zuzuschreiben sind.

3. Bevor wir mit diesem Studium beginnen, ist es gut, einige Änderungen der gebräuchlichen chemischen Bezeichnungsweise einzuführen, um diese für die Beschreibung der elektronischen Erscheinungen geeigneter zu machen. Die neue Bezeichnungsweise gründet sich auf die folgenden Prinzipien:

a) Die Buchstaben bezeichnen Atome, die ihrer Valenzelektronen beraubt sind („Atomreste"). Das Symbol H stellt also ein Wasserstoffatom dar, das eine positive Ladung trägt; das Symbol O bezeichnet ein Sauerstoffatom, das sechs positive Ladungen trägt usw. (für die überwiegende Mehrzahl der Elemente ist die Zahl der Ladungen ihres Atomrestes gleich der Nummer ihrer Kolonne im periodischen System).

b) Alle Valenzelektronen werden ausdrücklich bezeichnet. Die Symbole 2 und 8 kennzeichnen das Dublett und das Oktett. Ein isoliertes (freies) Elektron wird durch das Symbol Θ dargestellt (das von dem schon gebräuchlichen Symbol $\ominus$ hergeleitet ist).

c) Ein Strich stellt die Spur eines Elektrons dar. So gibt im $NaCl$ das Natrium ein Elektron an das Chlor; die entsprechende Formel wird also hiernach lauten: $Na-\overset{8}{Cl}$; die des Wasserstoffmoleküls ist hiernach $H-2-H$, die des Lithiumhydrids $H-2-\!\!-Li$ (unsymmetrisch, um die Dezentrierung des Dubletts darzustellen). Jedem dieser Striche kann man in Gedanken eine Richtung zuordnen; so ist im $NaCl$ oben der Strich nach rechts gerichtet; im $H-2-H$ ist der erste Strich nach rechts, der zweite nach links gerichtet.

Der Strich kann durch einen Punkt ersetzt werden: $Na^{\cdot}\overset{8}{Cl}$.

d) Für die Ionen hat der Strich ein freies Ende: $\overset{8}{Cl}^{-}$. Entsprechend der allgemeinen Übereinkunft wird man die Striche bei den Anionen und die Punkte bei den Kationen verwenden:

$$Na-\overset{8}{Cl} \rightleftarrows Na^{\cdot} + \overset{8}{Cl}^{-}.$$

e) Abkürzungen, wie $CH_3-\overset{8}{Cl}$ an Stelle von $\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad 2 \\ H-2 \diagup C-\overset{8}{Cl} \\ \quad 2 \\ H\diagup \end{array}$ werden dort erlaubt sein, wo sie die Klarheit nicht beeinträchtigen.

4. In fast allen Fällen des Polübergangs, die wir studieren werden, ist das Atom, das zum Kation wird, der Wasserstoff. Diese Tatsache kommt ebenso durch die ausserordentliche Wichtigkeit zum Ausdruck,

die das Kation $H^{\cdot}$ in der organischen Chemie besitzt, wie durch die besondere Natur dieses Kations. Aus einem einzigen isolierten Proton bestehend, besitzt es eine aussergewöhnliche Beweglichkeit und bietet es sich leicht zu den kompliziertesten Vorgängen dar.

Der Wasserstoff, der kein sehr elektropositives Element ist, hat wenig Neigung, im Zustand des freien Kations zu bleiben. Um zu verhindern, dass er sich wieder mit dem Anion vereinigt (unter Rückbildung des ursprünglichen Moleküls), muss man Agentien anwenden, die das Kation $H^{\cdot}$ fixieren und so seine Nachlieferung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes begünstigen. Solche Agentien sind: NH_3 (es fixiert das $H^{\cdot}$ in Gestalt des $NH_4^{\cdot}$), starke Alkalien (die das $H^{\cdot}$ in Gestalt des H_2O fixieren) und hauptsächlich freie Elektronen (eine Kathode oder ein Alkalimetall), die das $H^{\cdot}$ als H_2 fixieren, das gegenüber Ionenreaktionen sehr inert ist.

Von allen Bindungen des Wasserstoffs spielt die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in der organischen Chemie die wichtigste Rolle. Es ist leicht zu sehen, dass selbst das stärkste Agens nicht imstande ist, die Bindung $C-2-H$ so zu zerlegen, dass der negative Pol bei dem Kohlenstoff verbleibt. In der Tat ist die direkte Reaktion der Alkalimetalle mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

$$2(Na^{\cdot}+\Theta)+2(H-2-CH_3)\rightarrow 2Na^{\cdot}+2\Theta+2H^{\cdot}+2CH_3^{-}$$
$$\rightarrow 2H_2+2(Na-2-CH_3)$$

niemals beobachtet worden. Die alkylmetallischen Abkömmlinge, in denen das Alkyl die Rolle des Anions zu spielen scheint, bilden sich in Wirklichkeit vielmehr durch die Vermittlung des Kations Alkyl:

$$\overset{8}{Br}-CH_3+Mg^{\cdot\cdot}+2\Theta\rightarrow \overset{8}{Br}-Mg^{\cdot}+CH_3^{\cdot}+2\Theta\rightarrow CH_3^{\cdot}\cdot 2-Mg-\overset{8}{Br}.$$

Daraus hat man zu schliessen, dass der Kohlenstoff hinreichend elektropositiv ist, so dass die Anwesenheit des inneratomaren Dubletts in ihm eine sehr starke Spannung erzeugt. Es geschieht nur in gewissen Konfigurationen, dass die Elektronegativität des Kohlenstoffs hervortritt und der Wasserstoff „durch Metalle ersetzbar" ist. Das sind dieselben Konfigurationen, die die Eigenschaft besitzen, chromophor zu wirken (dreifache Bindung, konjugierte Doppelbindung usw.). So reagiert z. B. das Acetylen, das Fluoren, das Cyclopentadien mit den Alkalimetallen genau nach der ersteren Gleichung. Übrigens genügt für das Fluoren die Einwirkung von OH^- in der Wärme, um $H^{\cdot}$ freizumachen; was das Acetylen anbetrifft, so genügt schon Ammoniak

bei niedrigen Temperaturen, sofern ein geeignetes Kation zu gleicher Zeit das Anion $-\overset{2}{C}\begin{smallmatrix}\diagup\overset{2}{}\diagdown\\ 2\\ \diagdown\underset{2}{}\diagup\end{smallmatrix}\overset{2}{C}-$ eliminiert (Bildung von Cu_2C_2; vgl. die Darstellung des $Zn^{\cdot\cdot}$ durch H_2S in alkalischer Lösung).

Aber dies sind nur Ausnahmefälle. Im allgemeinen ist die Ionisierung der Kohlenwasserstoffbindung von einem Polübergang begleitet.

B. Der Polübergang auf ein einwertiges Radikal (Zerlegung).

5. Einer der einfachsten Fälle, der in diese Klasse gehört, ist das Formylchlorid. Wir schreiben seiner Dissoziation folgenden Mechanismus zu; zunächst:

$$\overset{8}{O}:C\begin{smallmatrix}\overset{\cdot\;2}{\diagup}H\\ \diagdown\overset{8}{Cl}\end{smallmatrix} \rightarrow \overset{8}{O}:\overset{2}{C}\begin{smallmatrix}\diagup\\ \diagdown\overset{8}{Cl}\end{smallmatrix} + H^{\cdot}.$$

Da das Chlor viel stärker elektronegativ ist als der Kohlenstoff, so geht der Pol an jenes über:

$$\overset{8}{O}:\overset{2}{C}\begin{smallmatrix}\diagup\\ \diagdown\overset{8}{Cl}\end{smallmatrix} \rightarrow \overset{8}{O}:\overset{2}{C}+\overset{8}{Cl}-.$$

Die negative Ladung sättigt die einzige Valenz des Chlors ab; es muss sich also abspalten. Allgemein: J e d e r P o l ü b e r g a n g a u f e i n A t o m o d e r a u f e i n e i n w e r t i g e s R a d i k a l f ü h r t d e n Z e r f a l l d e s M o l e k ü l s h e r b e i. In unserem Falle hat man insgesamt:

$$COHCl \rightarrow CO + HCl.$$

Diese Reaktion erfolgt so leicht, dass die Dissoziation des $COHCl$ bei 0° C und schon darunter vollständig ist.

Dagegen ist die Elektronegativität des Kohlenstoffs derartig schwach, dass sie nicht genügt, das Dublett selbst in einem neutralen Molekül zurückzuhalten. Die starke Wirksamkeit der mehrfachen Bindungen ist notwendig; dies ist der Grund, weshalb der Kohlenstoff mit einem inneratomaren Dublett nur dann stabil ist, wenn seine beiden verfügbaren Valenzen an einer Doppelbindung teilnehmen. Diese Bedingung begrenzt die Existenzmöglichkeit des zweiwertigen Kohlenstoffs auf einige wenige Verbindungen, wie CO, CS, CNX (Carbylamine, Fulminate, das Anion Cyanogen; vgl. Abschn. 7), ferner $C=CX_2$ (Chloracetylen und Dichloracetylen nach Nef).

6. Die Reaktion ist etwas komplizierter, wenn sich H und X bei zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden. Betrachten wir z. B. das Äthylbromid

$$\begin{array}{ccccc} \overset{(a)}{H_2C} & - & 2 & - & \overset{(b)}{CH_2} \\ | & & & & | \\ 2 & & & & \overset{8}{Br} \\ | & & & & \\ H & & & & \end{array}$$

in alkalischer Lösung; es spaltet sich ein Wasserstoffkation ab, dann ein Bromanion. Würden diese beiden Ionen von demselben Kohlenstoff (b) stammen, so würde die Reaktion zu der Verbindung

$$\begin{array}{ccccc} H_2C & - & 2 & - & CH \\ | & & & & 2 \\ 2 & & & & \\ | & & & & \\ H & & & & \end{array}$$

führen, die mit der geringen Elektronegativität des Kohlenstoffs bei Abwesenheit jeder besonderen Einwirkung unvereinbar ist. Dagegen ist, wenn das Wasserstoffkation von dem Kohlenstoffatom (a) stammt, die Reaktion möglich. Sie besitzt dann folgenden Mechanismus:

a) Das Kation $H^{\cdot}$ geht fort und das Dublett überträgt sich auf das Kohlenstoffatom (a).

b) Da das Dublett nicht bei diesem Kohlenstoff bleiben kann, so wird es unmittelbar gegen das andere Kohlenstoffatom gezogen. Es bildet dann mit dem Dublett, das schon zwischen den beiden Kohlenstoffatomen vorhanden ist, eine Doppelbindung.

c) Das Kohlenstoffatom (b) erhält auf diese Weise ein fünftes Valenzelektron; das Ladungsgleichgewicht wird wieder hergestellt durch den Weggang des Anions Br^-, welches das „überschüssige" Elektron mitnimmt:

$$\begin{array}{c} H_2C - 2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ 2 \qquad\quad \overset{8}{Br} \\ | \\ H \end{array} \rightarrow H^{\cdot} + \begin{array}{c} \overset{2}{H_2C} - 2 - CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad \overset{8}{Br} \end{array} \rightarrow H^{\cdot} + \begin{array}{c} H_2C\left\langle {2 \atop 2} \right\rangle CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad \overset{8}{Br} \end{array}$$

$$\rightarrow \underbrace{H_2C\left\langle {2 \atop 2} \right\rangle CH_2}_{\text{Äthylen}} + \underbrace{H^{\cdot} + \overset{8}{Br^-}}$$

Die Rolle des Alkali besteht bei dieser Reaktion darin, den Weggang des $H^{\cdot}$ zu beschleunigen, indem es dieses Ion, sobald es freigeworden ist, im H_2O-Molekül bindet. Sofern man aber an Stelle des Alkali ein Reagens einführt, das eine besondere Affinität zu dem Anion X^- besitzt, so hat man noch dieselbe Reaktion mit dem einzigen Unterschied, dass ihre verschiedenen Etappen gerade im umgekehrten Sinn durchlaufen werden. Man hat dann vor allem zuerst den Weggang des X^-, wobei sich das Kohlenstoffatom (b) positiv aufladet. Um diesen positiven Pol zu neutralisieren, kommt ein Dublett vom Kohlenstoffatom (a) herüber und es entsteht so eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Das Kation $H^{\cdot}$ unterliegt nun keiner Anziehungskraft mehr, es spaltet sich ab, unter Mitnahme der positiven Ladung, und man hat wieder $C_2H_4 + HBr$.

Es gibt Reagenzien, die eine starke Affinität zum Anion OH^- besitzen, z. B. SO_3 (der Schwefel zieht ein viertes Sauerstoffatom an sich, entsprechend seiner Koordinationszahl). Die katalytische Wirkung gewisser Oxyde bei der Dehydrierung der Alkohole ist wahrscheinlich einer ähnlichen Affinität zuzuschreiben (erste Phase: das Oxyd entreisst dem Alkohol das OH^-; zweite Phase: $H^{\cdot}$ löst sich los und entreisst dem Oxyd das OH^-).

C. Der Polübergang auf ein mehrwertiges Radikal (Isomerisierung).

7. Blausäure. Wir wollen ihr provisorisch die Formel HCN oder, entsprechend der oben entwickelten Bezeichnungsweise, die Formel $H{-}2.C{\equiv}\overset{8}{N}$ zuschreiben. Die dreifache Bindung erhöht die Elektronegativität des Kohlenstoffs; das Dublett ist also ein wenig dezentriert und das Molekül ist ionisierbar. Die Ionisierung ist geringfügig im neutralen Mittel, wird aber verstärkt im alkalischen Mittel. Welches ist nun die Struktur des Anions? Man kann folgende Überlegung anstellen: „Der Kohlenstoff besitzt drei Elektronen im Oktett und zwei Elektronen, die er bei der Ionisierung an sich gezogen hat; er hat also eine negative Ladung zuviel, und das Anion müsste folgende Form haben: $-\overset{2}{C}{\equiv}\overset{8}{N}$.“ Aber man kann mit dem gleichen Recht sagen, „dass von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs zwei vom Atom zurückgehalten werden und zwei andere zum Oktett gehören. Da der Stickstoff nur fünf Elektronen liefert, so enthält das Oktett

eine negative Ladung zuviel, und das Anion sollte sich schreiben: $\overset{2}{C}=\overset{8}{N}-$." Man sieht also, dass der Unterschied zwischen dem freien Anion Cyan und dem freien Anion Isocyan rein formal ist und keiner chemischen Realität entspricht[1]).

Anders ist es, wenn das Anion ein Kation $R^{\cdot}$ an sich zieht unter Bildung eines neutralen Moleküls; die beiden Moleküle $R-2.C\equiv\overset{8}{N}$ und $\overset{2}{C}=\overset{8}{N}-R$ sind nicht mehr identisch. Um vorherzusagen, welches der beiden Isomeren sich vorzugsweise bilden wird, hat man zwei Faktoren zu betrachten: die Richtung der Kräfte zwischen den beiden Ionen und die energetische Stabilität des gebildeten Moleküls.

Es ist leicht zu sehen, dass in dem System $\overset{2}{C}\ldots\overset{8}{N}$, d. h. wenn wir die Ladungen explicit angeben, im System $(+4, -2)\ldots(+5, -8)$ der negative Pol sich bei der grössten negativen Gesamtaufladung befindet, also beim Stickstoff. Die Vereinigung des Anions CN^{-} mit irgendeinem Kation ergibt also zunächst immer das Isocyanid $R-\overset{8}{N}=\overset{2}{C}$ neben einer minimalen Menge Cyanid $R-2.C\equiv\overset{8}{N}$. Wie immer, stellt sich auch hier ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den beiden Formen ein. Dabei können drei Fälle vorkommen:

a) Wenn $R^{\cdot}$ stark elektropositiv (z. B. ein Alkalimetall) ist, so ist die Form RCN nicht stabiler als die Form RNC, weil das Dublett dicht beim Kohlenstoff bleibt und der hieraus resultierende innere Spannungszustand in beiden Formen vorliegt.

b) Wenn $R^{\cdot}$ wenig elektropositiv ist (z. B. $H^{\cdot}$ oder $^1/_2\,Hg^{\cdot\cdot}$), so wird das Dublett im RCN gegen die Mitte gedrängt; die Spannung verschwindet und infolgedessen ist RCN stabiler als RNC; ausserdem ist es gar nicht ionisierbar (das Dublett ist gegen die Mitte der Bindung gerückt!); das bewegliche Gleichgewicht wird also dauernd verschoben werden, bis der Übergang von der Form RNC in die Form RCN völlig vollzogen ist.

c) Wenn endlich $R^{\cdot}$ wenig elektropositiv und im freien Zustand wenig existenzfähig ist (z. B. ein Alkyl), so wird die Beweglichkeit gehemmt, der Übergang ist unmöglich und die Form Isocyanid bleibt bestehen.

---

[1]) Vgl. G. N. Lewis, loc. cit., S. 127 bis 128: „In accordance with this view we see that the ion CN^{-} is the same, whether it comes from a cyanide or from an isocyanide."

Dieser letztere Fall macht eine Erklärung nötig. Ein Alkyljodid kann in Lösung immer nur sehr schwach ionisiert sein, z. B. in $CH_3^{\cdot}$ und J^-. Wenn wir nun Silbercyanid hinzufügen, so eliminiert das Kation $Ag^{\cdot}$ das Anion J^- und die Dissoziation des CH_3J wird auf diese Weise beschleunigt. Das Anion CN^- wirkt auf das Kation Alkyl ein und wir erhalten entsprechend dem oben Gesagten das Isocyanid.

Wenn dagegen das verwendete Kation dasjenige des Kaliums ist, so bleibt die Konzentration des Kations $CH_3^{\cdot}$ gering und das Anion CN^- wirkt auf das nichtdissoziierte Molekül CH_3J:

$$-\overset{8}{N}=\overset{2}{C}+CH_3-\overset{8}{J} \rightarrow \overset{8}{N}\equiv C-2-CH_3+\overset{8}{J}{}^-.$$

Der Mechanismus dieser Reaktion ist uns schon bekannt: Das von einem einzigen Kohlenstoffatom getragene Dublett strebt danach, sich zwischen zwei Kohlenstoffatome zu stellen, und da das zweite Kohlenstoffatom auf diese Weise ein fünftes Valenzelektron erhält, so wird das Gleichgewicht wiederhergestellt durch den Weggang des Anions J^-, welches das überschüssige Elektron mitnimmt (vgl. Abschn. 6).

8. Der Polübergang von einem Kohlenstoffatom zu einem unmittelbar benachbarten Sauerstoffatom ist unmöglich, weil die Reaktion

$$\begin{matrix} R \\ 2 \\ 2 \\ H \end{matrix}\!\!>C=\overset{8}{O} \rightleftarrows R-2-\overset{2}{C}-\overset{8}{O}H$$

zu einem zweiwertigen Kohlenstoff führt, unter Abwesenheit mehrfacher Bindungen (Abschn. 5). Ebenso wie im Falle des Äthylbromids werden wir auch hier dazu geführt, einen Polübergang anzunehmen, der über ein vermittelndes Atom geht.

Der Acetessigester bietet uns ein klassisches Beispiel. Ursprüngliche Form (Keton):

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \text{(a)} & & \text{(b)} & & \\ CH_3 & - 2 - & C & - 2 - & CH & - 2 - & COOC_2H_5. \\ & & \| & & | & & \\ & & O & & 2 & & \\ & & {\scriptstyle 8} & & | & & \\ & & & & H & & \end{array}$$

Der Kohlenstoff (b) unterliegt der starken Einwirkung der beiden benachbarten Chromophore CO und sein Wasserstoffatom ist ein

wenig ionisierbar. Im Anion stellt sich das Dublett zunächst in die Nähe von (b) und wird dann sofort zwischen (a) und (b) gedrängt:

Anion:

$$\begin{array}{l} CH_3 - 2 - C \!\left\langle \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle\! CH - 2 - COOC_3H_5; \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\quad {\scriptstyle 8} \end{array}$$

es gibt fünf Elektronen, die zum Kohlenstoff (a) gehören (es ist in der Tat von fünf Strichen in der Formel umgeben). Wenn nun irgendein Kation $R^{\cdot}$ sich mit diesem Anion vereinigt, so kann es fixiert werden, entweder durch ein Oktett:

$$\begin{array}{l} \ldots . C \!\left\langle \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle\! CH \ldots .. \quad (O\text{-Derivat [Enolform]}) \\ \qquad\;\, | \\ R - O \\ \qquad\;\, {\scriptstyle 8} \end{array}$$

oder durch ein Dublett:

$$\begin{array}{l} \ldots . C - 2 - CH \ldots . \quad (C\text{-Derivat [Ketoform]}) \\ \qquad\; \| \qquad\quad | \\ \qquad\; O \qquad\;\; 2 \\ \qquad\; {\scriptstyle 8} \qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; R \end{array}$$

in diesen beiden möglichen Formen „nimmt es Besitz" von dem überzähligen Valenzelektron des Kohlenstoffatoms (a).

Die Wahl zwischen den beiden Formen hängt ab von der Natur von $R^{\cdot}$, genau wie im Falle des Anions Cyanogen (Abschn. 7). Insbesondere gibt R = Alkalimetall eine Enolform, R = Wasserstoff die Ketoform (wobei jedesmal der Übergang durch ein Gleichgewicht begrenzt wird); R = Alkyl würde eine Enolform geben, falls der Acetessigester in Form eines Silbersalzes eingeführt würde; in Wirklichkeit ist aber das Silber keine genügend ergiebige Elektronenquelle, um dem Acetessigester ein $H^{\cdot}$ zu entreissen und dessen Platz einzunehmen. Die anderen Metalle[1]) haben nicht die spezifische Eigenschaft, das Anion J^- zu eliminieren, und ihre Salze führen wie im Falle des KCN immer zu einer Ketoform.

9. Die Nitromethane bieten uns ein anderes Beispiel eines Polübergangs vom Kohlenstoff zum Sauerstoff, aber das vermittelnde Atom ist in diesem Falle der Stickstoff.

---

[1]) Man könnte vielleicht das Thallium versuchen.

Die neutrale Form des Nitromethans hat die Struktur:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad \overset{*}{H} \\
\qquad\quad 2 \\
H_2C \qquad\quad \overset{8}{O}\,. \\
\qquad\quad 2 \quad N \\
\qquad\qquad\qquad \overset{8}{O}
\end{array}
$$

Hier ist der wirksame Chromophor die Gruppe $-NO_2$; der Stickstoff spielt eine positive Rolle (denn die Valenzstriche gehen von ihm aus, anstatt bei ihm zu enden, wie bei der Blausäure).

Entfernen wir den durch ein Sternchen bezeichneten Wasserstoff, so wird das Dublett zunächst zum C gezogen, dann aber verdoppelt es die Bindung CN; das Anion wird also folgende Formel haben:

$$
H_2C \overset{2}{\underset{2}{\gtrless}} N \begin{array}{l} \overset{8}{O} \\ \underset{8}{O}, \end{array}
$$

wo der Stickstoff ein überzähliges Valenzelektron besitzt. Verbinden wir dieses Anion mit einem Kation $R^{\cdot}$, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall: $R^{\cdot}$ wird durch ein Oktett gebunden:

$$
H_2C \overset{2}{\underset{2}{\gtrless}} N \begin{array}{l} \overset{8}{O}-R \\ \underset{8}{O} \end{array};
$$

das Anion wirkt so, als ob die Ladung vom Sauerstoff getragen würde.

Zweiter Fall: $R^{\cdot}$ wird durch ein Dublett gebunden:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad R \\
\qquad\quad 2 \\
H_2C \qquad\quad \overset{8}{O}\,; \\
\qquad\qquad N \\
\qquad\qquad\qquad \underset{8}{O}
\end{array}
$$

das Anion wirkt jetzt so, als ob die Ladung vom Kohlenstoff getragen würde.

Wie für die Cyanide, so ist auch hier leicht zu zeigen, dass die Anziehungskraft seitens des Sauerstoffs viel grösser ist als seitens des Kohlenstoffs; wenn wir also das Anion Nitromethan aus seinen alkalischen Lösungen fällen (z. B. durch das Kation $H^{\cdot}$), so erhalten wir immer die Aciform; da die andere Form viel weniger ionisierbar ist (dort ist das Wasserstoffatom nichtpolar gebunden), so wird sich das

Gleichgewicht spontan zugunsten der Bildung der neutralen Form verschieben.

Man weiss, dass das Nitromethan ein klassisches Beispiel der Pseudosäuren von HANTZSCH ist. Nachdem unsere Betrachtungen gezeigt haben, dass zwei isomere Substanzen identische Anionen haben können, sind wir in der Lage, folgende Definition aufzustellen: Eine Pseudosäure ist eine schwache Säure, deren Anion einen Polübergang aufweist, derart, dass es identisch wird mit dem Anion einer starken Säure. Es wird sogleich eingesehen werden, dass diese starke Säure im Zustand der Wasserstoffverbindung instabil ist und sich in ihr Isomer, die ursprüngliche schwache Säure umlagert.

Diese Definition gilt mutatis mutandis auch für die Pseudobasen (Abschn. 12).

10. In den drei vorhergehenden Fällen waren die Überlegungen ziemlich analoger Art. Das Studium der Tautomerie des Isatins zeigt jedoch, dass der Analogieschluss manchmal gefährlich ist.

Hat das Anion des Isatins die Lactamstruktur (der negative Pol beim Stickstoff) oder die Lactimstruktur (der negative Pol beim Sauerstoff)?

Erste Überlegung: Jeder Polübergang strebt danach, den negativen Pol auf das negativere Element überzuführen; also befindet sich der Pol beim Sauerstoff.

Zweite Überlegung: Die Ladung des Stickstoffs ist (+5, −8); die Ladung des Sauerstoffs ist (+6, −8). Die auf die Kationen wirkende Anziehungskraft ist also seitens des Stickstoffs grösser; also befindet sich die Ladung beim Stickstoff.

Wir sind nun in einer Sackgasse; es gibt also irgendetwas, das den Fall des Isatins von den drei vorhergehenden Fällen unterscheidet. Man bemerkt sogleich den Unterschied: Bisher haben wir nur Polübergänge von einem Dublett auf ein Oktett betrachtet; hier aber überträgt sich der Pol von einem Oktett auf ein anderes Oktett. Hierdurch wird eine eingehendere Analyse des Begriffs des Oktetts notwendig.

Wir werden später Gelegenheit haben (Abschn. 14), das Oktett des Stickstoffs näher zu betrachten. Indem wir die Resultate jener Betrachtungen teilweise vorausnehmen, behaupten wir, dass man darauf verzichten muss, das Oktett wie eine Ladung (−8), die im

Zentrum des Atoms gelegen ist, zu behandeln. In Wahrheit sind die Elektronen ziemlich weit vom Atomkern entfernt und die Resultante ihrer negativen Ladungen fällt durchaus nicht mit dem Kern zusammen. Das Atom $\overset{8}{N}$ kann also als ein Dipol mit der Ladung $(+8, -8)$ betrachtet werden, dessen negative Seite — wenn das Stickstoffatom einen Teil eines komplizierten Moleküls bildet — immer nach innen gerichtet ist. Der Molekülbestandteil N kehrt also seine positive Kernladung nach aussen, was seine Anziehung auf die Kationen bedeutend vermindern muss.

Dieselben Überlegungen können auf den Sauerstoff angewendet werden; da dieser aber viel stärker elektronegativ ist, so wird die Ladungsverschiebung viel weniger ins Gewicht fallen.

Diese ganzen qualitativen Überlegungen erlauben es uns nicht, die Struktur des Anions Isatin vorauszusagen; letzten Endes müssen wir uns vielmehr an die Erfahrung wenden. Diese zeigt, dass die *Na*-Verbindung die Lactimstruktur besitzt. Der negative Pol befindet sich also beim Sauerstoff, und das allgemeine Prinzip des Polübergangs kann aufrecht erhalten werden.

Die Besonderheiten des Falles des Isatins beschränken sich nicht auf das Gesagte. Wir haben oben gesehen, dass die alkoholischen Jodide durch ihre Einwirkung auf die *Na*-Verbindungen mit dem am meisten elektropositiven Bestandteil Alkylderivate ergeben (Nitrile, *C*-Derivate). Aber das Isatin ergibt unter den gleichen Bedingungen ein *O*-Derivat an Stelle eines *N*-Derivats.

Diese Anomalie ist leicht zu erklären. In den vorhergehenden Fällen trug der positivere Bestandteil ein überzähliges Dublett, das eine ausgesprochene Neigung hatte, sich zwischen das Anion und das Alkyl zu stellen. Hier dagegen trägt der positivere Bestandteil (N) ein Oktett und ist infolgedessen ziemlich indifferent in bezug auf die nichtdissoziierten Alkyle. Es bleibt noch die Reaktion mit dem Kation Alkyl übrig. In den vorhergehenden Fällen stand die Reaktion mit dem Kation in Konkurrenz zu der Reaktion mit dem Molekül und konnte nur dann das Übergewicht erlangen, wenn durch die Einführung eines geeigneten Reagens ($Ag^{\cdot}$) die Ionisation des Jodids erzwungen wurde, indem hierdurch die Lösung mit Alkylkationen angereichert wurde. Hier tritt die Reaktion mit dem Molekül nicht ein, vielmehr findet nur die Reaktion mit dem Alkyl statt, welches auch die Konzentration dieses Kations sei. Diese Re-

aktion führt nun, wie wir gesehen haben, auf das Alkylderivat mit dem am stärksten **elektronegativen** Bestandteil, hier zum *O*-Derivat.

Die beiden Anomalien des Isatins können auf diese Weise auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden: es spielt ein Oktett an Stelle eines Dubletts im Atom die Rolle des positiveren Bestandteils. Es ist nicht verwunderlich, dass ein so fundamentaler Unterschied in der **Struktur** zu einem bedeutenden Unterschied in den **Eigenschaften** führt.

D. Der Polübergang über den Benzolkern (die chinoide Umlagerung).

11. Das Problem des Benzols ist noch weit von seiner endgültigen Lösung entfernt. Wir wissen nur, dass jedem der sechs Kohlenstoffatome eine „verschwundene" Valenz entspricht, und dass dieses „Verschwinden" dem Kern eine ausserordentliche Stabilität verschafft. In der Elektronensprache kann man sagen, dass die sechs „verschwundenen" Elektronen derart verwendet sind, dass die sechs Atome zentralen Kräften unterliegen, die dem Kern die Festigkeit geben. Die Einzelheiten der Struktur dieses zentralen Sextetts sind uns unbekannt; indessen sind sie für die folgenden Überlegungen ohne jede Bedeutung.

Nehmen wir an, dass sich ein Benzolkern in der Nähe eines negativen Pols befindet, wie im Anion des Phenols $C_6H_5O^-$. Die sechs zentralen Elektronen unterliegen einer Abstossung. Die Symmetrie der zentralen Kräfte ist hierdurch gestört und ein Spannungszustand im Kern entstanden. Man weiss in der Tat, dass der Kern des Phenolanions chemisch viel stärker aktiv ist als der ursprüngliche Benzolkern. Diese Spannung ist sonst jedenfalls ohne Wirkung, weil die sechs zentralen Elektronen sich nicht anders anordnen können. Aber wenn man in den Kern eine elektronegative Gruppe einführt, die begierig nach Elektronen ist, ändert sich die Situation.

Betrachten wir das paranitrierte Phenolanion:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO^{\cdot} & \\
CH & {}_{6}\ {}^{1}\ {}_{2} & CH \\
CH & {}^{5}\ {}_{4}\ {}^{3} & CH \\
 & CNO_2 &
\end{array}
$$

Beim Kohlenstoffatom 1 unterliegen die sechs zentralen Elektronen einer Abstossung, beim Kohlenstoffatom 4 dagegen einer Anziehung. Der resultierenden Kraft folgend, bilden die Elektronen 1 und 4 ein

Dublett, das sich gegen das Atom 4 verschiebt und nach aussen gelangt. Die hexagonale Symmetrie ist in dieser Weise gestört, die Elektronen 2, 3, 5 und 6 nehmen die einzig mögliche Anordnung ein: zwei Dubletts, die der Anziehungskraft der betreffenden Atome unterliegen und die Bindungen 2—3 und 5—6 verdoppeln.

Das Molekül wird also chinoid und in dem Nitrobestandteil hat man folgende Konfiguration:

$$\begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup 2 \diagdown \\ \diagdown 2 \diagup \end{matrix} N \begin{matrix} \overset{8}{O} \\ \underset{8}{O} \end{matrix} \cdot$$

Das ist genau die gleiche Konfiguration wie beim Nitromethan nach seiner Ionisation; der hier vorliegende Polübergang ist schon früher (Abschn. 9) betrachtet worden. Man sieht also, wie die Einführung des NO_2 in die Parastellung des Phenolanions diesem die Eigenschaften der Pseudosäuren überträgt und zugleich die chinoide Struktur herbeiführt.

Die Nitrierung des Phenols in der Orthostellung gibt die gleichen Resultate mittels eines ähnlichen Mechanismus. Wenn man dagegen diese Überlegungen auf das Metanitrophenol anzuwenden versucht, so stösst man auf dieselben Schwierigkeiten wie die klassische Strukturchemie. Man kann wohl zulassen, dass die Abstossungskraft zwischen 1 und 3 wirkt, vom Pol O zur Gruppe NO_2, die begierig auf Elektronen ist; man kann den Elektronen 5 und 6 die Rolle der zweiten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 zuschreiben, aber was wird dann mit den Elektronen 2 und 4? Welches auch die Struktur des metachinoiden Kernes sei, er muss eng an die Nähe eines nicht-neutralisierten negativen Pols geknüpft sein; in der Tat kann dieser Kern nur als freies Anion existieren[1]).

12. Die Umlagerung des Nitrophenols ist der Typus aller Reaktionen, in denen die chinoide Struktur in einem Anion zutage tritt. Dementsprechend kann der Fall, wo die chinoide Struktur in einem Kation erscheint, auf einen positiven Polübergang zurückgeführt werden.

Diese letztere Erscheinung ist viel seltener als der negative Polübergang (wir haben bisher nur einen einzigen derartigen Fall gesehen

---

[1]) Oder, was auf dasselbe hinauskommt, als dissoziierter Elektrolyt. Vgl. Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 339. 1907): „So dürfte der metachinoide Zustand nur bei Elektrolyten unter dem Zwange eines positiven Metalls (bzw. eines negativen Radikals) oder unter Aufnahme elektrischer Ladungen stabilisiert werden können."

— Abschn. 6 — und sogar dieser ist noch sehr hypothetisch). In der Tat kann sich der negative Pol nur dann bei einem Kohlenstoffatom bilden, wenn dessen Elektronegativität durch die Anwesenheit eines Chromophors gesteigert wird; ausserdem muss dieses Kohlenstoffatom mit einem sehr beweglichen Kation verbunden sein, z. B. mit $H^{\cdot}$. Damit ein p o s i t i v e r Polübergang stattfinden kann, müssen dieselben Bedingungen, aber mit umgekehrtem Vorzeichen, erfüllt sein. Nun ist aber keines Anion so beweglich wie $H^{\cdot}$; andererseits sind diejenigen Konfigurationen, die die Elektropositivität des Kohlenstoffs steigern, nicht sehr zahlreich; tatsächlich kennt man nur eine einzige dieser Art: drei an einem C-Atom gehäufte Aryle.

Nehmen wir also an, dass ein Triarylalkyl, z. B. das Triphenylmethyl, mit einem genügend beweglichen Anion verbunden ist (z. B. mit Cl^-), damit in einem geeigneten Lösungsmittel die Ionisation stattfinden kann. Der positive Pol des zentralen C-Atoms wird auf die Phenylsextetts eine Anziehung ausüben, vergleichbar der Abstossung, die im Falle des Nitrophenols durch das O-Atom ausgeübt wird. Dieser Pol kann nur dann neutralisiert werden, wenn ein Elektronenpaar (1, 2 oder 1, 4) sich von einem der drei Kerne entfernt derart, dass eine chinoide Umlagerung stattfindet:

```
                      H       H                                      H   2   H
                      C — 2 — C                      C6H5            C = 2 = C
C6H5                2           2                        2         2           2
    2   |                                                   C < 2 > C             C —
     > C — 2 — C ——————— 6 ——————— CH  →                 2    2      2           2  H
    2   (a)            2           2 (b)             C6H5              C = 2 = C
C6H5                  C — 2 — C                                      H   2   H
                      H       H
```

(oder die entsprechende orthochinoide Formel). Der positive Pol befindet sich jetzt beim Kohlenstoffatom (b); falls dieses Kohlenstoffatom stärker elektropositiv wäre als (a), so würde notwendigerweise der Polübergang stattfinden und man hätte dem Kation Triphenylmethyl eine chinoide Formel zuzuschreiben. Diese Frage ist auch schon ausserhalb jeder elektronischen Betrachtungsweise aufgeworfen worden; die Antwort ist negativ ausgefallen. Wir sehen unsererseits keinen Grund, dem Kohlenstoffatom (b) einen höheren positiven Charakter als dem Kohlenstoffatom (a) zuzuschreiben.

Nehmen wir jetzt an, dass das zum Kohlenstoffatom (b) gehörende H durch das Radikal NH_2 ersetzt worden ist. Das Erscheinen des positiven Pols bei (b) muss auf das Stickstoffatom des Amins

einen besonderen Effekt haben, der im Abschn. 14 eingehender untersucht werden wird. Er führt die Gruppe

$$\cdots\!\!\rightarrow C - \overset{8}{N}\!\!\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array}$$

in die Gruppe

$$\left(\cdots\!\!> C\!\begin{array}{l} \diagup 2 \cdot \\ \diagdown 2 \cdot \end{array}\! N \begin{array}{l} \cdot 2 \cdot H \\ \cdot 2 \cdot H \end{array}\right)^{\cdot}$$

über. In der gewöhnlichen chemischen Ausdrucksweise heisst dies: eine zweite Bindung erscheint zwischen C und N, wodurch das Amin in substituiertes Ammonium transformiert wird. Da dieses viel stärker elektropositiv ist als der Kohlenstoff, so ist die wesentliche Bedingung jedes Polübergangs erfüllt; die Kationen der Aminderivate des Triphenylmethyls haben also wohl die chinoide Struktur. Man kann als Beispiele heranziehen das Malachitgrün, das Pararosanilin usw.

Falls das Kohlenstoffatom (b) ein OH trägt an Stelle eines NH_2, so findet der positive Polübergang auch statt. In diesem Falle richtet sich die freie Valenz des Kohlenstoffatoms (b) gegen das Sauerstoffatom, indem sie die schon vorhandene Bindung verdoppelt; der positive Pol überträgt sich auf das Wasserstoffatom und dieses trennt sich los (vgl. Abschn. 6, katalytische Alkoholspaltung). Das Triphenylmolekül bleibt im neutralen Zustand zurück; wenn es andere Hydroxylgruppen enthält (wie z. B. die Pararosolsäure), so wirkt es als eine schwache Säure.

Wir beschliessen hiermit unsere Reihe von Beispielen, die den Begriff des Polübergangs illustrieren sollten. Sie könnte beliebig fortgesetzt werden; aber es scheint uns, dass die Verschiedenheit der Fälle, auf die jener Begriff mit Vorteil angewendet werden kann, schon genügend zutage getreten ist.

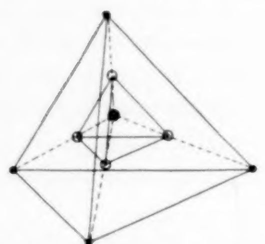
E. Verschiedene Anwendungen.

13. Man nimmt im allgemeinen in der Elektrochemie an, dass der Kohlenstoff als elektronegatives Element wirken kann, und dass z. B. im Methan vier Elektronen, die vier Wasserstoffelektronen angehören, sich mit vier Kohlenstoffelektronen zusammentun, um insgesamt ein Oktett zu bilden.

Diese Betrachtungsweise ist mit unseren Postulaten nicht unverträglich. In unseren Formeln ist das Kohlenstoffatom von vier Dubletts umgeben, deren Mittelpunkte sich in den Spitzen eines regulären Tetraeders befinden, das mit dem Tetraeder übereinstimmt, das durch

die vier Wasserstoffatome gebildet wird (Fig. 1). Die acht Elektronen, die das Kohlenstoffatom umgeben, bilden also wohl eine völlig symmetrische Gesamtheit, d. h. ein Oktett.

Indessen ist ein derartiges Oktett längst nicht identisch mit dem klassischen Oktett, wie z. B. derjenige, der die äussere Schale eines Chloranions bildet. In diesem letzteren wirken alle positiven Anziehungskräfte aus einem im Innern des Oktetts gelegenen Punkt: aus dem Chloratomkern. Dagegen ist das Oktett des Kohlenstoffs im CH_4 ebensowohl äusseren Anziehungskräften (von den Wasserstoffkernen) unterworfen, wie inneren Anziehungskräften (vom Kohlenstoffkern). Wenn wir das Oktett des CH_4 in vier Dubletts zerlegen, so finden wir, dass die Mittelpunkte der Dubletts ein Tetraeder bilden. Wenn wir in der gleichen Weise das Oktett des Chlors zerlegen, so werden wir zu der Annahme genötigt (vgl. Abschn. 2, Postulat III), dass die vier Mittelpunkte in einem einzigen Punkte zusammenfallen, nämlich im Chlorkern.



● *C*- oder *N*-Atomreste
○ Mittelpunkt der Dubletts
· *H*-Kern

Fig. 1.

Die Schranke zwischen den beiden Arten von Oktetts ist nicht unübersteigbar. Schon im $NaCl$ muss die Anziehungskraft des Kations $Na^{\cdot}$ die Struktur des Oktetts leicht deformieren derart, dass das Zusammenfallen der vier Dublettmittelpunkte nicht mehr vollständig ist. Im CH_3Cl, das sehr wenig ionisierbar ist, erfährt einer der vier Mittelpunkte eine kleine Verschiebung, die indessen schon merklich ist; die entwickelte Formel muss sich wie folgt schreiben:

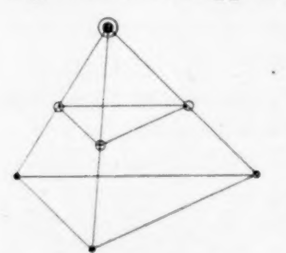
$$ {}_2\overset{2}{\underset{2}{Cl}}\cdot{}_2 - CH_3 . $$

Das verschobene Dublett kann zugleich als zum Oktett des Kohlenstoffs gehörig betrachtet werden. Wir kommen so zurück auf die Theorie von Lewis-Langmuir, in der ein Elektronenpaar zwei Oktetts zugleich angehören kann.

Die Übereinstimmung dieser Theorie mit den von uns entwickelten Ideen ist nicht von einigen Schwierigkeiten frei. Wir haben gesehen, dass gewisse unserer Formeln (z. B. die des CO, Abschn. 5, oder die der Gruppe NO_2, Abschn. 9) nicht mit den von Lewis gegebenen Formeln übereinstimmen. Tatsächlich können aber beide

Theorien (nämlich die, wo das **Oktett** dominiert und die, wo das **Dublett** dominiert) in einer grossen Zahl von Fällen in Übereinstimmung gebracht werden, ohne dass sich sonst ein Widerspruch einfindet. Wir wollen jetzt durch die Untersuchung des Stickstoffs im Ammoniak zeigen, dass diese Vereinigung sehr fruchtbar sein kann.

14. Es ist gewiss, dass die Rolle des Stickstoffs im Ammoniak nicht analog ist der Rolle des Sauerstoffs im Wasser, noch viel weniger analog der Rolle des Chlors im HCl. Das Anion NH_2 existiert nicht; der Wasserstoff ist schwer durch Metalle zu ersetzen ($NaNH_2$ ist sehr instabil); dagegen ist er ersetzbar durch die Halogene. Es ergibt sich insgesamt eine frappante Analogie zwischen der **Stickstoff-Wasserstoffbindung** und der **Kohlenstoff-Wasserstoffbindung**.



• C- oder N-Atomreste
○ Mittelpunkt der Dubletts
· H-Kern

Fig. 2.

Um uns von dieser Analogie Rechenschaft zu geben, müssen wir annehmen, dass in dem Oktett des Stickstoffs drei Dubletts eine starke Verschiebung erfahren und das vierte allein im Innern des Atoms verbleibt:

$$\overset{2}{N}\begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H. \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array}$$

Jedenfalls darf man nicht vergessen, dass der elektropositive Charakter des Stickstoffs sehr schwach ist; infolgedessen sind die Dubletts nicht so weit entfernt wie im CH_4 und bleiben auf jeden Fall näher beim Stickstoff als beim Wasserstoff.

Man weiss, dass die Stereochemie des Stickstoffs einerseits und die Theorie der Dipole andererseits eine Tetraederstruktur des Ammoniaks wahrscheinlich machen; die vier Spitzen sind besetzt durch N, H, H, H. Indem wir annehmen, dass das Tetraeder der Dubletts mit dem Tetraeder der Atome übereinstimmt (Fig. 2), kommen wir auf die Formel

$$\overset{2}{N}\begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array}$$

zurück.

Die Anwesenheit eines Dubletts im Innern des Stickstoffatoms und hauptsächlich die unsymmetrische Lage dieses Atoms im Dublett-tetraeder schaffen eine gewisse Spannung. Der Ammoniakstickstoff besitzt daher auch die drei folgenden Eigenschaften:

a) Wenn ein Ammoniakmolekül (oder ein Amin) mit einem schwach elektropositiven Kation ($H^{\cdot}$, $^1/_2 Hg^{\cdot\cdot}$) oder mit einem eben ionisierten Alkyl oder mit einem chinoiden Kern, der einen positiven Pol trägt, zusammentrifft, so stellt sich das inneratomare Dublett zwischen den Stickstoff und das Kation und verbindet sie zum Molekül:

$$R^{\cdot} + \overset{2}{N} \begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array} \rightarrow R - 2 - \begin{array}{c} H \\ | \\ 2 \\ N \\ 2 \\ | \\ H \end{array} - 2 - H.$$

Da die Verschiebung dieses Dubletts in bezug auf N die Tetraederstruktur der vier Dubletts nicht stören darf, so ist es schliesslich das Stickstoffatom, das sich bezüglich des Tetraeders verschiebt: es nimmt dessen Mittelpunkt ein, der zugleich der Mittelpunkt des Tetraeders der Atome ist (Fig. 1). Auf diese Weise rechtfertigt sich die absolute Gleichheit der vier H-Atome in dem Kation Ammonium.

Ein stark elektropositives Kation ist dagegen unfähig, sich mit dem Ammoniak zu verbinden, weil es ausserstande ist, das Dublett zu verschieben (Abschn. 2, Postulat II).

b) Eine genügend elektroaffine Gruppe (z. B. Br_2 oder allgemein ein energisches Oxydationsmittel) kann das inneratomare Dublett des N sogar über die symmetrischste Lage hinaus verschieben. Indem wir das Brommolekül nach Lewis formulieren, können wir schreiben:

$$2\,\underset{2}{\overset{2}{Br}}\,2\,\underset{2}{\overset{2}{Br}}\,2 + \overset{2}{N} \begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array} \rightarrow \left(2\,\underset{2}{\overset{2}{Br}}\,2\right)^{-} + \left(2\,\underset{2}{\overset{2}{Br}} \cdot 2 - N \begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array}\right)$$

oder auch

$$\overset{8}{Br}{}^{-} + \left(\overset{8}{Br} - N \begin{array}{l} \diagup 2 \diagup H \\ - 2 - H \\ \diagdown 2 \diagdown H \end{array}\right).$$

Die Unsymmetrie der Lage des Stickstoffatoms in bezug auf seine vier Dubletts hat gewissermassen einen Vorzeichenwechsel erlitten: drei Dubletts sind ziemlich nahe beim Atom, das vierte ist sehr weit entfernt.

In alkalischer Lösung kann sich ein $H^{\cdot}$ loslösen, indem es die Ladung mitnimmt, und man erhält so das neutrale Molekül (das übrigens instabil ist):

$$\overset{8}{Br}-\overset{2}{N}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup 2 - H}{\diagdown 2 - H},$$

wo das Oktett als eine symmetrische Gesamtheit nahezu vollständig zerstört ist.

c) Wenn der Stickstoff, wie im NH_2Br, nur drei Dubletts in seiner Umgebung hat, so strebt er danach, ein viertes zu erwerben, um sein Oktett wiederherzustellen. Dieses Streben kann komplizierte Umlagerungen herbeiführen, die wir an zwei Beispielen untersuchen wollen.

15. Beckmannsche Umlagerung. Die Wirkung des Hydroxylamins (die Formel siehe Abschn. 17) auf die Ketone kann wie folgt formuliert werden:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R'\diagdown 2}{R\diagup 2}\!>C=\boxed{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{8}{O}+}{H}}}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown 2}{\diagup 2}\!>\overset{2}{N}-\overset{8}{OH}\rightarrow\genfrac{}{}{0pt}{}{R'\diagdown 2}{R\diagup 2}\!>C\genfrac{}{}{0pt}{}{2}{2}>\overset{2}{N}-\overset{8}{OH}+H\overset{8}{O}H.$$

Das Endergebnis dieser Reaktion ist die Einführung des von drei Dubletts umgebenen Stickstoffatoms in ein System, das noch zwei andere Dubletts enthält. Diese beiden Dubletts erfahren eine Anziehung von seiten des Stickstoffs, wie wir das oben gesehen haben. Infolgedessen wird das eine von ihnen um das Kohlenstoffatom herumgedreht, so dass es das Oktett des Stickstoffs wieder herstellt:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R'\diagdown 2}{R^{\cdot}}\;.C\genfrac{}{}{0pt}{}{2}{2}>N-\overset{8}{OH}.$$

Durch diese Verschiebung der beiden Ladungen entstehen vier Pole in dem System: zwei positive (R und C) und zwei negative

(N und OH). Die Ionen $R^{\cdot}$ und OH^{-} gehorchen der anziehenden Wirkung der Pole von entgegengesetztem Vorzeichen:

$$R^{\cdot} + \begin{matrix} R' \diagdown \\ {}^{2}\diagdown \\ \end{matrix} \cdot C = \overset{8}{N} - \; + \; -\overset{8}{O}H \rightarrow \begin{matrix} R' \diagdown {}^{2} \\ \\ H\overset{8}{O} \diagup \end{matrix} C = \overset{8}{N} - R.$$

Eine zweite Umlagerung vom Typ des Isatins (Abschn. 10) führt die endgültige Konfiguration herbei:

$$\begin{matrix} R' \diagdown {}^{2} \\ \\ \overset{8}{O} \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C - \overset{8}{N} \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown R \end{matrix}.$$

Hoffmannsche Umlagerung. Ein Amid wird der Einwirkung von Brom in einem alkalischen Mittel unterworfen. Nach dem Prinzip b) des vorigen Abschnitts erhält man die Verbindung $RCONHBr$:

$$\begin{matrix} \overset{8}{O} \diagdown\!\!\diagdown \\ \\ R \diagup {}^{2} \end{matrix} C - {}_{2} \cdot \overset{2}{N} \begin{matrix} \diagup H \\ :{}^{2}_{2} \\ \diagdown H \end{matrix} \; + \; {}_{2}\overset{2}{\underset{2}{Br}}{}_{2}\overset{2}{\underset{2}{Br}}{}_{2} \; + \; K\overset{8}{O}H$$

$$\rightarrow \begin{matrix} \overset{8}{O} \diagdown\!\!\diagdown \\ \\ R \diagup {}^{2} \end{matrix} C - {}_{2} \cdot \overset{2}{N} \begin{matrix} {}^{2} \diagup H \\ \\ \diagdown \overset{8}{Br} \end{matrix} + K\overset{8}{Br} + H\overset{8}{O}H.$$

In dem so gewonnenen substituierten Amid sind zwei Reaktionen möglich:

a) Abspaltung eines $H^{\cdot}$ und eines Br^{-} (Typ Formylchlorid, Abschn. 5). Diese Reaktion wird durch das alkalische Mittel sehr begünstigt, aber an sich allein führt sie zu

$$\begin{matrix} \overset{8}{O} \diagdown\!\!\diagdown \\ \\ R \diagup {}^{2} \end{matrix} C - {}_{2} \cdot \overset{2}{\underset{2}{N}},$$

einer Verbindung, die ein Stickstoffatom mit zwei inneratomaren Dubletts enthält und deren Existenzmöglichkeiten sehr problematisch ist.

b) Drehung eines Dubletts um C zur Rückbildung des Stickstoffoktetts (Typ Beckmannsche Umlagerung). Falls diese Reaktion sich

vollzieht nachdem die obige Reaktion (a) schon stattgefunden hat, so erhält man ein Carbimid:

$$\overset{8}{O} \diagdown\!\!\diagdown C - 2 \cdot \overset{2}{\underset{2}{N}} \;\; (R \overset{2}{\diagup}) \rightarrow \overset{8}{O} \diagdown\!\!\diagdown \cdot C \langle {}^{2\,\cdot}_{2\,\cdot} \overset{2}{\underset{2}{N}} \;\; (R\,\cdot) \rightarrow \overset{8}{O} = C = \overset{8}{N} - R.$$

Wenn sie sich dagegen nicht auf dem Wege über jene Reaktion vollzieht, so erhält man die Verbindung

$$\begin{matrix} \overset{8}{O} \\ \overset{8}{Br} \end{matrix} \rangle C - \overset{8}{N} \langle \begin{matrix} H \\ R \end{matrix},$$

die im alkalischen Mittel $H^{\cdot}$ und Br^{-} abgibt (der Prozess ist analog der Zersetzung des Äthylbromids, Abschn. 6, mit dem Unterschied, dass der Pol sich von einem Oktett auf ein anderes und nicht von einem Dublett auf ein Oktett überträgt wie dort).

Man erhält also immer ein Carbimid, welches auch die zuerst stattfindende Reaktion sei. In Wirklichkeit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reaktionen a) und b) gleichzeitig stattfinden.

Schliesslich hydrolysiert das Alkali das Carbimid $OCNR$ in CO_2 und NH_2R, aber dieses letzte Stadium hat für uns kein Interesse.

16. Unser Studium der „Tautomerie und der verwandten Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz" würde unvollständig sein, wenn wir nicht auch einige Worte über die Tautomerie in der anorganischen Chemie sagen würden.

Die eigentliche anorganische Chemie kennt keine Tautomerie. Nur beim Studium der Ester gewisser mineralischer Säuren ist man dazu geführt worden, diese Säuren ebenso wie ihre Salze als Tautomere zu betrachten.

So gibt z. B. das mit Silbernitrit behandelte Äthyljodid zwei Verbindungen: den salpetrigen Ester C_2H_5ONO und das Nitroäthan $C_2H_5NO_2$[1]), was uns natürlicherweise dazu führt, dem NO_2H die folgende Tautomerie zuzuschreiben:

$$H-N\langle^{O}_{O} \rightleftarrows HO-N=O.$$

[1]) Die Form Nitroäthan ist ihrerseits Trägerin einer Tautomerie (vgl. Abschn. 9). Es ist aber besser, hiervon für den Augenblick abzusehen.

Schreiben wir diese Formel in die Elektronensymbole um, so haben wir:

$$H \overset{}{-} 2 - N\langle^{\overset{8}{O}}_{\overset{8}{}O} \rightleftarrows \overset{8}{HO} - \overset{2}{N} = \overset{8}{O},$$

und wir sehen sofort, dass der Übergang von der einen Form zur anderen nichts anderes als ein Polübergang von einem Dublett auf ein Oktett ist, ohne ein vermittelndes Atom. Dieser Fall ist absolut analog dem Fall der Blausäure HCN (Abschn. 7); es ist nur noch eine Bemerkung zu machen: Wir haben das Anion CN^- dargestellt als ein System von Ladungen $(+4, -2) \ldots (+5, -8)$; nun kommt dies aber nach dem im Abschn. 13 Gesagten auf die Annahme hinaus, dass der Kohlenstoff unendlich stärker positiv ist als der Stickstoff. Im Falle des CN^- ist der Spielraum zwischen den Graden des elektropositiven Charakters der beiden Metalloide noch hinreichend gross, damit die Anwendung dieser Grenzhypothese nicht zu Schlüssen führt, die der Erfahrung widersprechen. In den Anionen wie NO_2^- aber, wo dieser Spielraum weniger gross ist, ist die Hypothese mit ihren Konsequenzen nicht anwendbar. Hieraus resultiert ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Nitriten und den Cyaniden in gewissen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von Silbersalzen auf Alkalijodide.

Ganz allgemein entsteht immer dann, wenn ein Anion ein Atom enthält, das ein inneratomares Dublett trägt, die Möglichkeit eines Polübergangs, also einer „Tautomerie". Dies trifft nicht nur zu bei HCN und bei HNO_2, sondern ebenfalls bei H_2SO_3, H_3PO_3 usw. (die „-igen" Säuren).

Zu dieser Reihe von Verbindungen kann auch die Ameisensäure gerechnet werden:

$$H - 2 - C\langle^{\overset{8}{O}}_{\overset{8}{}OH}.$$

Ihre erste Ionisation spaltet, wohlverstanden, den hydroxylischen Wasserstoff ab; das zweite $H^{\cdot}$ unterliegt dann der gleichzeitigen Anziehung von seiten des Dubletts und des negativen Pols beim Sauerstoff und seine Verschiebung ist daher ausserordentlich schwierig: das Anion

$$-\overset{2}{C}\langle^{\overset{8}{O}}_{\overset{8}{O^-}}$$

ist unbekannt. Man kann das zweite $H^{\cdot}$ nur dann abspalten, wenn man ein Reagens verwendet, das eine Affinität zum Hydroxyl besitzt.

In dieser Weise wirkt SO_3 auf die Ameisensäure, indem es ihr zunächst OH^- und sodann $H^{\cdot}$ entreisst (vgl. die Dehydrierung des Äthylalkohols, Abschn. 6).

In den Säuren, wo die Dublettbindung sehr leicht ionisierbar ist, erfolgt jene Dehydrierung spontan und findet z. B. für H_2SO_3 schon dann statt, wenn das Anion HSO_3^- mit einem Überschuss von $H^{\cdot}$ behandelt wird. Man bekommt auf diese Weise Anhydride wie $\overset{8}{O}=\overset{2}{S}=\overset{8}{O}$, wo das Dublett endgültig von dem zentralen Metalloid aufgenommen worden ist.

17. Wir sind dazu geführt worden, den Verbindungen CNR, CO, SO_2 usw. Formeln zuzuschreiben, in denen ein Metalloid (C, S usw.) ein inneratomares Dublett trägt; seine positive Valenz findet sich also um zwei Einheiten vermindert. Nun bilden diese Verbindungen keine anomalen Fälle; SO_2 z. B. kann als Typus für eine ganze Reihe von Körpern dienen, in denen der Schwefel positiv vierwertig ist:

$$\overset{8}{O}=\overset{2}{S}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right., \quad \left.\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right\rangle \overset{2}{S}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right., \quad \left.\begin{matrix}R-2\\ R'-2\end{matrix}\right\rangle \overset{2}{S}=\overset{8}{O}, \quad \left.\begin{matrix}R-2\\ R'-2\end{matrix}\right\rangle \overset{2}{S}\left\langle\begin{matrix}2-R''\\ 2-R'''\end{matrix}\right. \ldots$$

Dass man dem inneratomaren Dublett in allen diesen Stoffen eine Formel zuschreibt, erscheint sehr logisch.

An $\overset{8}{O}=\overset{2}{S}=\overset{8}{O}$ schliessen sich ferner an:

$$\overset{8}{O}=\overset{2}{Se}=\overset{8}{O}, \quad \overset{8}{O}=\overset{2}{Te}=\overset{8}{O}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right\rangle \overset{2}{Te}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right. \ldots$$

an $\overset{2}{C}=\overset{8}{O}$ schliessen sich an:

$$\overset{2}{Si}=\overset{8}{O}\ \text{(zweifelhaft)}, \quad \overset{2}{Sn}=\overset{8}{O}, \quad \overset{2}{Sn}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right., \quad \overset{2}{Pb}=\overset{8}{O}, \quad \overset{2}{Pb}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{O}\\ \overset{8}{O}\end{matrix}\right\rangle S \left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{O}\\ \overset{8}{O}\end{matrix}\right.\right. \text{ usw.;}$$

an $\overset{8}{O}=\overset{2}{N}-\overset{8}{OH}$ schliessen sich an:

$$\left.\begin{matrix}H-2\\ H-2\end{matrix}\right\rangle \overset{2}{N}-\overset{8}{OH}, \quad \overset{8}{O}=\overset{2}{N}-\overset{8}{O}-\overset{2}{N}=\overset{8}{O}, \quad \overset{2}{P}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{OH}\\ \overset{8}{OH}\\ \overset{8}{OH}\end{matrix}\right., \quad \overset{2}{Bi}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right.,$$

$$H-2-\overset{2}{P}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{OH}\\ \overset{8}{OH}\end{matrix}\right., \quad \left.\begin{matrix}\overset{8}{O}=\overset{2}{As}\\ \overset{8}{O}=\overset{2}{As}\end{matrix}\right\rangle \overset{8}{O}$$

und in einer entfernteren Analogie

$$\overset{8}{HO}-\overset{2}{Cl}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{O}\\ \overset{8}{O}\end{matrix}\right. ,\qquad \left.\begin{matrix}\overset{8}{O}\\ \overset{8}{O}\end{matrix}\right\rangle\overset{2}{J}-\overset{8}{O}-\overset{2}{J}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{O}\\ \overset{8}{O}\end{matrix}\right. .$$

Man kann sich auch Atome vorstellen, die *zwei* Dubletts tragen:

$$\overset{2}{\underset{2}{S}}\left\langle\begin{matrix}\overset{8}{Cl}\\ \overset{8}{Cl}\end{matrix}\right.$$

und sogar solche, die *drei* Dubletts tragen:

$${}_2\overset{2}{\underset{2}{J}}-\overset{8}{Cl};$$

in diesen Formeln ist es üblich, das Oktett in vier Dubletts zu zerlegen, um gewisse Symmetrien in Evidenz zu setzen:

$${}_2\overset{2}{\underset{2}{Cl}}\cdot{}_2\cdot\overset{2}{\underset{2}{Cl}}{}_2 .$$

Das inneratomare Dublett ist hier vollständig mit dem Elektronenpaar von Lewis identisch.

Von dem uns interessierenden Gesichtspunkte aus (Natur der Dublettbindung, Beweglichkeit der Dubletts) lehrt uns das Studium dieser Stoffe nichts Neues. Infolgedessen beschränken wir uns darauf, sie zu erwähnen, indem wir darauf hinweisen, dass es dort noch Entwicklungsmöglichkeiten für die Elektronentheorie der Valenz gibt.

Eine andere Entwicklungsmöglichkeit ist das *quantitative* Studium aller derjenigen Reaktionen, mit deren Mechanismus wir uns in *qualitativer* Weise beschäftigt haben. Die Kernabstände, die Verschiebungen der Dubletts und der Oktetts, die Energien, die aufgewendet werden müssen, um die Dubletts im Innern eines Moleküls zu verschieben — alles dieses ist prinzipiell messbar; die genauen Beziehungen zwischen diesen Grössen können und müssen aufgefunden werden. Das ist ein klares und präzises Ziel, und seine Erreichung liegt vielleicht nicht in gar zu weiter Ferne.

Zusammenfassung.

Die bisherige Elektronentheorie der Valenz hat sich hauptsächlich mit der gesamten Bindungskapazität der Elemente beschäftigt; dem Wesen und dem Verhalten einer einzelnen Zweielektronen- oder Dublettbindung hat sie nur eine verhältnismässig geringe Beachtung ge-

widmet. Es lässt sich aber zeigen, dass die Elektronentheorie — unter Mithilfe einiger sehr einfacher Postulate — imstande ist, einen tieferen Einblick in den Ionisationsvorgang der Dublettbindung zu geben. Dabei entsteht ein neuer sehr wichtiger Begriff: der Polübergang. Betrachten wir nämlich ein organisches Molekül, das sich in zwei Ionen zu spalten vermag. Durch diesen Vorgang wird notwendigerweise eine Bindung gebrochen und die zwei Atome, die durch diese Bindung vereinigt waren, laden sich elektrisch auf. Die elektrische Ladung eines kompliziert gebauten organischen Ions kann also stets lokalisiert werden. Enthält aber dieses Ion Atome oder Atomgruppen, die das geladene Atom an Elektroaffinität übertreffen, so hat die Ladung oder der „Pol" die Bestrebung, sich auf das elektroaffinere Atom zu übertragen, z. B. vom Kohlenstoff zum Chlor (negativer Pol) oder zur Amidogruppe (positiver Pol). Mit Hilfe dieses neuen Begriffs erhält eine grosse Anzahl organisch-chemischer Erscheinungen eine einheitliche Erklärung, z. B.: Tautomerie (Blausäure, Acetessigester, Lactame), Pseudoacidität (Nitromethan), Abspaltung eines Ionogens (Bildung des Äthylens aus dem Äthylbromid), chinoide Umlagerung (Nitrophenol, Triphenylmethanfarbstoffe) usw.

Ein Oktett kann aber als eine Vereinigung von vier Dubletts betrachtet werden, und so wird der Übergang zur Lewis-Langmuirschen Theorie ermöglicht. Die kombinierte Theorie kann ohne weiteres auf die Chemie des Stickstoffs angewandt werden, und auf diesem Wege kann man z. B. die Beckmannsche und die Hoffmannsche Umlagerung sehr leicht erklären.

Auch in der anorganischen Chemie gibt es Tautomeriefälle, die als Polübergangsfälle betrachtet werden können. Die Strukturformeln für CO, SO_2 und andere ungesättigte Anhydride, die sich daraus ergeben, können als Muster für alle analog gebauten Körper dienen; dadurch bekommt die Elektronentheorie der Valenz neue Anwendungsgebiete.

Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen.

Von

Georg Cronheim und **Paul Günther.**

(Eingegangen am 26. 6. 30.)

1. Qualitative Untersuchung der Reaktion. — 2. Messung der Salzsäureausbeute in Beziehung zur eingestrahlten Energie. — 3. Der Mechanismus der beschriebenen Röntgenreaktionen. — 4. Anhang: Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlen. — Zusammenfassung.

Wie in einer Arbeit von Günther, v. d. Horst und Cronheim[1]) über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Chloroform gezeigt worden ist, entsteht bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Chlorwasserstoff. Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, die Beziehung zwischen der eingestrahlten Röntgenenergie und der Ausbeute an Chlorwasserstoff sowie den Reaktionsverlauf aufzuklären. Die Bestimmung der Energieausbeute in diesem Falle führte zu einer wesentlich anderen Auffassung der Röntgenreaktionen, als der in der früheren Arbeit entwickelten, worauf in dem zweiten Teil dieser Arbeit eingegangen wird.

Nach der durch R. Glocker[2]) entwickelten und durch R. Glocker und O. Risse[3]) bewiesenen Auffassung ist bei den Röntgenstrahlenwirkungen nicht die Zahl der eingestrahlten Quanten zum chemischen Umsatz in Beziehung zu setzen, sondern die auf die Photo- und Compton-Elektronen übertragene Energie.

1. Qualitative Untersuchung der Reaktion.

In dem hier behandelten Falle ist der Chlorwasserstoff selbstverständlich nicht das einzige Einwirkungsprodukt der Röntgenstrahlen auf Chloroform, aber es lässt sich kein anderes so leicht quantitativ erfassen. Dass die Chlorwasserstoffbildung wirklich in einfacher und eindeutiger Weise nur von der eingestrahlten Röntgenenergie abhängig ist und nicht, wie z. B. die Jodabscheidung aus

---

[1]) Günther, v. d. Horst und Cronheim, Z. Elektrochem. **34**, 616. 1928.
[2]) R. Glocker, Z. Physik **43**, 827. 1927. **46**, 764. 1928. [3]) R. Glocker und O. Risse, Z. Physik **41**, 845. 1928. O. Risse, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 133. 1929.

Jodoform-Chloroformgemischen, durch komplizierte Nachreaktionen entsteht, ergab sich aus der Beobachtung, dass die Chlorwasserstoffbildung ausschliesslich während der Bestrahlung erfolgt und der eingestrahlten Röntgenenergie direkt proportional ist. Diese Proportionalität war bei Variation der Bestrahlungsdauer wie auch der Strahlenintensität schon von v. d. Horst und Ch. Klose[1]) festgestellt worden. Eine noch bessere Bestätigung dieser proportionalen Abhängigkeit ist in den auf S. 208 dieser Arbeit mitgeteilten neuen Resultaten enthalten.

Bei den früher mitgeteilten Bestrahlungsversuchen zeigte sich bei den verschiedenen Chloroformproben eine Induktionsperiode, die offenbar von Verunreinigungen des Chloroforms herrührte. Vor der Feststellung einer Beziehung zwischen der absoluten Menge der eingestrahlten Röntgenenergie und der gebildeten Säuremenge musste geklärt werden, wieweit kleine Mengen von gewissen Verunreinigungen des Chloroforms, vor allem Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, die Säureausbeute beeinflussten. Es wurde ein erheblicher Einfluss dieser beiden Stoffe festgestellt, und es kann unter diesen Umständen auch unterchlorige Säure oder jedenfalls eine Chlorsauerstoffverbindung auftreten.

Bei den Versuchen, die zur Feststellung des Einflusses der Verunreinigungen angestellt wurden, befand sich das Chloroform in einem reagensglasartigen, allseitig geschlossenen Gefäss, das es gestattete, unter Luftabschluss zu arbeiten. Die Höhe der Gefässe betrug etwa 145 mm, der Durchmesser etwa 13 mm. Das Chloroform konnte nach dem Einfüllen durch ein dünnes, seitlich angebrachtes Glasrohr, das durch einen Hahn verschliessbar war, zur Entfernung der Luft teilweise abgesiedet werden. Um ein Verfritten des Hahnes zu verhindern, war der eigentlich für Quecksilber bestimmte Flansch mit Chloroform gefüllt, da die Anwendung von irgendwelchem Fett unzulässig war. Durch den so beweglich gehaltenen Hahn wurde nach dem Abschliessen dann zwar dauernd ein wenig Chloroform eingesaugt, was aber quantitativ ohne Bedeutung blieb.

Als Strahlungsquelle diente zunächst eine ständig an einer Quecksilberhochvakuumpumpe liegende Elektronenröhre aus Glas mit einer Eisen- oder Wolframantikathode. Durch die etwa 1 bis 2 mm starke Röhrenwandung konnten nur Wellen des Kontinuums, die kürzer waren als 0·7 Å, in nennenswerter Intensität hindurchtreten.

Zur Bestimmung der gebildeten Salzsäure wurde eine gewisse Menge des bestrahlten Chloroforms abpipettiert und dreimal mit etwa der gleichen Menge Wasser gründlich ausgeschüttelt. Die Wasch-

[1]) P. Günther, v. d. Horst und G. Cronheim, Z. Elektrochem. **34**, 616. 1928.

wässer wurden vereinigt und in ihnen die Salzsäure durch Mikrotitration nach der Methode von VOLHARD bestimmt. Infolge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser tritt nämlich die Salzsäure sehr schnell aus dem Chloroform heraus, so dass sich schon im dritten wässerigen Auszug kein Chlorion mehr nachweisen lässt.

Das verwendete Chloroform, das vor der Bestrahlung immer frei von Säure war, wurde jedesmal zuerst durch fünfmaliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser von Alkohol befreit und dann verschieden weiter behandelt. Die hierher gehörigen Bestrahlungsversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Da sie nicht alle ausschliesslich zu dem genannten Zweck angestellt wurden, so waren die Bestrahlungsbedingungen nicht immer gleich. Man darf deshalb nur die horizontal und nicht die vertikal benachbarten Zahlen miteinander vergleichen. Im oberen Teil der Tabelle ist der gesamte Säuregehalt, im unteren der an unterchloriger Säure angegeben.

Tabelle 1. Ausbeute aus $10 cm^3$ Chloroform.

1	2	3	4	5	6	7
	Bestrahlungsbedingungen	Mit Wasser und Luft gesättigt	Über $CaCl_2$ getrocknet	Über Natrium getrocknet		
				mit O_2 gesättigt	lufthaltig	O_2-frei
	a) Gesamtsäure in 10^{-6} Mol.					
A	2 Stunden, 2 Milliamp., 60 Kilovolt, *Fe*-Antikathode.	46·0	23·0	—	11·2	—
B		44·0	28·0	—	20·0	—
C	1 Stunde, 3 Milliamp., 100 Kilovolt, *W*-Antikathode.	40·8	—	—	—	3·3
D	1 Stunde, 8 Milliamp., 60 Kilovolt, *W*-Antikathode.	—	10·9	15·2	—	—
	b) Unterchlorige Säure 10^{-6} Mol.					
B		10·0	12·4	—	3·0	—
C		10·5	—	—	—	0·0
D		—	3·1	4·4	—	—

Aus dem Vergleich der dritten und vierten Spalte ergibt sich ein erheblicher Einfluss des Wassers auf die Chlorwasserstoffbildung, wäh-

rend die Bildung von unterchloriger Säure hierbei — nämlich bei unverändertem Sauerstoffgehalt — praktisch gleich bleibt. Bei völliger Entfernung von Wasser und Sauerstoff wird die Chlorwasserstoffbildung ein Minimum (Spalte 7) und die Entstehung von unterchloriger Säure bleibt selbstverständlich völlig aus. Bei Abwesenheit von Wasser und Anwesenheit von Sauerstoff treten entsprechend dessen Konzentration verschiedene Säuremengen, bestehend aus Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure auf. Der Versuch an Probe D (Spalte 5) zeigt, dass auch bei völliger Abwesenheit von Wasser infolge der Sättigung mit Sauerstoff erhebliche Mengen Chlorwasserstoff und offenbar auch Chlormonoxyd entstehen. Das zweite wird dann als unterchlorige Säure bestimmt.

Die Proben A, B und D wurden verschieden lange — mindestens 24 Stunden — über Calciumchlorid getrocknet. Wenn das Chloroform über metallischem Natrium getrocknet wurde, ging die Ausbeute weiter herunter. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Natrium neben dem Wasser auch den grössten Teil des Sauerstoffs dem Chloroform entzieht, d. h. also, dass diese Proben (Spalte 6) schon ziemlich weitgehend von Sauerstoff befreit sind. Die in Spalte 5 angegebenen Zahlen beziehen sich auf ein Produkt, das nach der Trocknung durch längeres Einleiten von völlig trockenem Sauerstoff und darauf folgende Destillation im Sauerstoffstrom wieder mit Sauerstoff gesättigt worden war. Das Resultat an Probe C in Spalte 7 sind schliesslich an einem Präparat erhalten worden, das nach der Trocknung mit Natrium im absolut sauerstoff- und wasserfreien Stickstoffstrom in das Bestrahlungsgefäss destilliert worden war, das also völlig wasser- und sauerstofffrei war.

Die Bedeutung des Sauerstoffs für die Reaktion lässt sich, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden soll, gut erklären. Dagegen ist der Reaktionsmechanismus bei Anwesenheit von Wasser nicht ohne weiteres zu deuten.

Dass bei der Bestrahlung von sauerstoffhaltigem[1]) Chloroform neben Chlorwasserstoff unterchlorige Säure entsteht und nicht etwa elementares Chlor, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Eine Lösung von Jodoform in Chloroform verhält sich verschieden gegenüber Spuren von Chlor oder unterchloriger Säure. Schüttelt man nämlich eine solche gelb aussehende Lösung mit einer wässerigen

[1]) Der von H. Bordier (C. r. **163**, 205, 291. 1916. Chem. Ztrblt. **1916**, II, 872. **1917**, I, 5) gefundene Effekt, dass wässerige Jod- und Jodstärkelösungen sowohl unter der Wirkung des Sonnenlichts als auch durch Röntgenstrahlen entfärbt werden, und dass die Lösungen nach der Entfärbung sauer reagieren, konnte als ein einfacher Oxydationsprozess mit Luftsauerstoff aufgeklärt werden. Die Entfärbung bleibt nämlich aus, wenn man mit sauerstofffreien Lösungen arbeitet.

Lösung von unterchloriger Säure, so tritt langsam eine Rotfärbung von abgeschiedenem Jod ein. Dieselbe Erscheinung erhält man, wenn man in feuchtem, bestrahltem Chloroform nachträglich Jodoform auflöst. Leitet man dagegen in die Jodoform-Chloroformlösung eine sehr kleine Menge gasförmiges Chlor ein, so wird die Lösung intensiv grüngelb, eine Farbe, die sehr beständig ist und wahrscheinlich durch die Bildung von Chlorjod zustande kommt. Diese Versuche lassen wohl keinen anderen Schluss zu, als dass bei der Bestrahlung von sauerstoffhaltigem Chloroform neben Salzsäure auch unterchlorige Säure bzw. Chlormonoxyd entsteht. Es liess sich auch die unterchlorige Säure quantitativ bestimmen. Zwar erhält man sie bei der Fällung mit Silbernitrat zusammen mit der Salzsäure, da das dabei gebildete Silberhypochlorit durch das längere Erhitzen völlig in Silberchlorid umgewandelt wird. Man kann aber die Menge der unterchlorigen Säure allein dadurch feststellen, dass man das bestrahlte Chloroform mit einer wässerigen, salzsauren Jodkalilösung schüttelt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Ergebnisse sind schon in Tabelle 1 aufgenommen.

Die früher vertretene Anschauung, dass die Vermehrung der Säureausbeute bei Wasserzusatz zum Chloroform zur Hälfte aus Chlorwasserstoff und zur Hälfte aus unterchloriger Säure besteht, erwies sich als irrig. Eine Erklärung auch dieses Befundes soll im Zusammenhang mit den anderen Reaktionen an späterer Stelle gegeben werden.

Unter der Wirkung von sichtbarem und ultraviolettem Licht kann Chloroform nur bei Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Sauerstoff Säure bilden[1]). Bei allen hier beschriebenen Versuchen war eine Wirkung von sichtbarem Licht völlig ausgeschlossen, weil die Lichtintensitäten im Arbeitsraum und die Versuchszeiten dazu grössenordnungsmässig zu gering waren. Lichtreaktionen mit bemerkbaren Ausbeuten können nur im direkten Sonnenlicht und in längeren Versuchszeiten zustande kommen. Die Röntgeneffekte an den hochgereinigten Chloroformproben erwiesen sich auch als unabhängig vom Ausgangsmaterial, so dass hier wirklich eine genau definierte Erscheinung untersucht wurde; es erschien nun zweckmässig, für diese Reaktion das Verhältnis der chemischen Ausbeute zur eingestrahlten Röntgenenergie im Sinne der GLOCKERschen Theorie zu bestimmen.

[1]) N. SCHOORL und L. M. VAN DEN BERG, Pharmac. Weekbl. **43**, 8. 1906. Chem. Ztrblt. **1906**, I, 442.

2. Messung der Salzsäureausbeute in Beziehung zur eingestrahlten Energie.

Für diese Messversuche mit absolut wasser- und sauerstofffreiem Chloroform wurde das käufliche Produkt zuerst durch fünfmaliges Ausschütteln mit Wasser von dem zugemischten Alkohol befreit. Die Entfernung des Wassers geschah dann durch 24stündiges Stehen über Chlorcalcium und weitere, mindestens 48stündige Behandlung mit metallischem Natrium. Das so getrocknete Chloroform wurde aus einem gewöhnlichen Destillierkolben aus Jenaer Glas in einem trockenen, absolut sauerstofffreien Stickstoffstrom über Natrium in einen zu dem Bestrahlungsgefäss passenden Destillierkolben und aus diesem dann im Stickstoffstrom in das hierzu besonders konstruierte Bestrahlungsgefäss destilliert. Destillierkolben und Bestrahlungsgefäss waren aus Jenaer Glas ohne jede Kittstelle, nur mit Schliffverbindungen hergestellt. Das Bestrahlungsgefäss war eine vollständig geschlossene, trommelförmige Küvette von 9·4 cm Durchmesser und 4·1 cm Dicke; die Glaswandstärke betrug etwa 2 mm. In die runde Seitenwand waren in 4·7 cm Entfernung zwei winkelförmig abgebogene Glasröhren eingeschmolzen, die ihrerseits durch Glashähne verschliessbar waren. Der eine Hahn war ein Dreiwegehahn, der erlaubte, das bei der Destillation zuerst übergehende Chloroform ausserhalb des Gefässes aufzufangen. Die Hähne waren wie bei den früheren Gefässen mit Flansch für Quecksilberdichtung angefertigt, doch wurde statt des Quecksilbers Chloroform zur Dichtung und Schmierung genommen, das dann vor der Analyse sorgfältig entfernt wurde.

Die Salzsäurebestimmung wurde verbessert, indem die inzwischen von Prikladowizky und Apollonow[1]) angegebene jodometrische Mikromethode benutzt wurde:

25 cm³ des bestrahlten Chloroforms wurden dreimal mit der gleichen Menge Wasser geschüttelt. Zu den wässerigen Auszügen, die nach Kontrollanalysen die gesamte gebildete Salzsäure enthielten, wurde 1 cm³ konzentrierte Salpetersäure und 2 cm³ $^1/_{100}$ norm. Silbernitratlösung zugegeben. Die Lösung wurde 15 bis 20 Minuten zum Sieden erhitzt, im Dunkeln abgekühlt und das Chlorsilber dann abfiltriert. Im Filtrat wurde nach Zusatz von ein paar Tropfen Stärkelösung das überschüssige Silber mit einer Jod-Jodkalilösung bis zur auftretenden Blaufärbung zurücktitriert. Von der so verbrauchten Menge Jodlösung wurde 0·01 cm³ abgezogen, weil diese Menge nach den Angaben der Originalarbeit zur Erzeugung der blauen Farbe erforderlich ist. Die Silbernitrat- und Jod-Jodkalilösungen wurden

[1]) Prikladowizky und Apollonow, Bioch. Z. **200**, 133. 1929.

zu jedem Versuch mit einer genauen Natriumchloridlösung eingestellt, die aus umkristallisiertem und geglühtem Natriumchlorid durch Einwiegen bereitet war. Alle Analysen wurden doppelt ausgeführt, die Abweichungen der Ergebnisse betrugen trotz der absolut kleinen Mengen immer weniger als 2%.

Als Strahlenquelle diente nunmehr eine Mediaröhre von C. H. F. Müller für Materialuntersuchungen mit Wolframantikathode und Strichfokus. Die Röhre lag, wie die bei den früheren Versuchen benutzte, in einem Bleikasten aus 4 mm starkem Walzblei. Der Abstand des Brennflecks von der Vorderwand des Kastens betrug etwa 8 cm; in der Bleiwand befand sich ein kreisrundes Loch von 52 mm Durchmesser, dessen Mittelpunkt dieselbe Höhe über der Grundplatte des Kastens hatte wie der Brennfleck. Abstand und Grösse dieses Loches waren so bemessen, dass das Bestrahlungsgefäss, das sich dicht an der Bleiwand befand, mit seinem Rand noch etwas über den Strahlenkegel hinausragte, der durch das Loch hindurchkam. Zwischen die Bleiblende und das Bestrahlungsgefäss kam noch ein Strahlenfilter, bestehend aus 0·3 mm $(HfO_2 + ZrO_2) + 0{\cdot}5$ mm $Cu + 2$ mm Al. Die genauen Angaben über dieses Filter folgen in einem besonderen Abschnitt. Durch dieses Filter wurde jedenfalls eine hinreichende Homogenität der das Chloroform treffenden Strahlung erreicht. Die effektive Wellenlänge war 0·212 Å.

Zur Intensitätsmessung diente eine Wulffsche Ionisationskammer, deren Arm durch Blei vor Strahlung geschützt war. Es liess sich auf diese Weise zwar die Intensität der durch das leere Gefäss hindurchtretenden Strahlung bestimmen, nicht aber die Intensität bei gefülltem Gefäss. In dem ersten Falle konnte man nämlich infolge der Härte der Strahlung und infolge des geringen Schwächungskoeffizienten des Glases und der Luft die Streustrahlung, die auf die Ionisationskammer traf, gegenüber der geradlinig hindurchtretenden Primärstrahlung vernachlässigen; ausserdem konnte man diese Strahlung auch noch als parallel ansehen (Öffnungswinkel der Ionisationskammer = 10°); so waren für alle Beziehungen noch die einfachen Formeln für parallele Strahlung anwendbar. Diese vereinfachenden Annahmen durfte man bei gefülltem Bestrahlungsgefäss nicht mehr machen, weil in diesem Falle die Streustrahlung einen wesentlichen Teil der auf die Ionisationskammer auffallenden Strahlung ausmachte, und weil die Verlängerung des Absorptionsweges infolge der Divergenz der Primärstrahlung bei dem im Vergleich zu Luft stark absorbierenden Chloroform für den Gesamtbetrag der Absorption von Bedeutung wurde. Die Divergenz

des Strahlenbündels liess sich in diesem Falle rechnerisch berücksichtigen. Man konnte also nicht die absolute Intensität der durch das Chloroform hindurchtretenden Strahlung messen, wohl aber ihre Konstanz verfolgen oder kleine Schwankungen messen, was bei Belichtungen bis zu 8 Stunden Dauer sehr wesentlich war. Ausserdem liess sich aus dem Vergleich der Messungen ohne und mit leerem und vollem Gefäss unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse berechnen, wie gross die Intensität der auf das Chloroform selbst auftreffenden Strahlung war, und dies war ja für die weitere Berechnung die wichtigste Grösse. In Tabelle 2 sind die Versuchsdaten und die sich daraus ergebenden Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 2. *W*-Antikathode. 100 Kilovolt. 3 Milliamp.

1	2	3	4	5	6	7	8
Belichtungsdauer in Std.	Gesamtmenge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestrahlte Energie in $R \cdot cm^2$	Von der Gefässvorderwand absorbiert $R \cdot cm^2$	Vom $CHCl_3$ absorbierte Energie in $R \cdot cm^2$	Gesamtmenge HCl in mg	HCl-Ausbeute in 10^{-6} Mol	$\frac{E_0}{\text{Mol } HCl}$
6	332	17700	1600	15700	1·255	34·4	$4{\cdot}57 \cdot 10^8$
8	328	26500	2400	23400	1·742	48·2	$4{\cdot}86 \cdot 10^8$

In Spalte 3 der Tabelle ist die Energie verzeichnet, die die Vorderfläche des Bestrahlungsgefässes trifft. Spalte 4 enthält die von der Vorderwand des Gefässes allein absorbierte Energie, nämlich etwa 9% der aufgestrahlten. In Spalte 5 ist der Energiebetrag angegeben, der in der Chloroformschicht durch Absorption oder Streuung aus dem geradlinigen Strahlengang verloren geht. Diese Grösse ist unter Berücksichtigung der Divergenz des Strahlenbündels mit dem später angegebenen Absorptions- und Streuungskoeffizienten berechnet worden. Die in Spalte 8 verzeichneten Zahlen geben die Energiemengen an, die zur Bildung von 1 Mol Salzsäure eingestrahlt werden müssen, und sind die Unterlage zur Berechnung der zur Bildung von 1 Mol Salzsäure erforderlichen Elektronenenergie. Die Übereinstimmung auf 6% dieser unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Zahlen ist befriedigend und beweist zugleich von neuem die Linearität der Chlorwasserstoffausbeute mit der Energie. Das Ausbleiben von Chlor und unterchloriger Säure wurde auch in diesem Falle festgestellt, ebenso das Fehlen einer Nachreaktion.

Nach der Theorie von GLOCKER ist für die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen nicht die absorbierte Energie massgebend, sondern der in Photo- und COMPTON-Elektronen verwandelte Bruchteil. Dieser errechnet sich nach GLOCKER aus der Formel

$$\gamma = \frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\bar{\mu} + \sigma_0} \left(1 - e^{-(\bar{\mu} + \sigma_0) D}\right). \qquad (1)$$

Darin ist γ die Elektronenausbeute, $\bar{\mu}$ der Absorptionskoeffizient, σ_0 der klassische Streukoeffizient und σ_v der Rückstosskoeffizient, der sich seinerseits nach der COMPTONschen Gleichung

$$\sigma_v = \frac{\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \cdot \sigma_0 \qquad (2)$$

errechnen lässt. Die Grösse α, die hier noch auftritt, ist nur eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\alpha = \frac{h}{m \cdot c^2}, \qquad (3)$$

wofür sich beim Einsetzen der Zahlenwerte

$$\alpha = \frac{0{\cdot}0242}{\lambda} \qquad (3\,a)$$

(λ = eingestrahlte Wellenlänge) ergibt. Die in diesen Formeln auftretenden Grössen lassen sich additiv aus den Werten für die einzelnen Atome unter Berücksichtigung ihres prozentualen Anteils am ganzen Molekül berechnen.

Für den Streukoeffizienten $\frac{\sigma_0}{\varrho}$ ergibt sich auf diese Weise folgendes:

$$\frac{\sigma_0}{\varrho_{(CHCl_3)}} = 0{\cdot}008 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(H)}} + 0{\cdot}100 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(C)}} + 0{\cdot}892 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(Cl)}}. \qquad (4)$$

Der Wert des Streukoeffizienten $\frac{\sigma_0}{\varrho}$ (ϱ = spez. Gewicht) ist nach den Zahlen, die im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegeben sind, für Wasserstoff = 0·35 und für Kohlenstoff und Chlor = 0·15. Dann ergibt sich als Streukoeffizient für Chloroform

$$\frac{\sigma_0}{\varrho} = 0{\cdot}153. \qquad (4\,a)$$

Der Absorptionskoeffizient $\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$ lässt sich ebenso additiv aus den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Atome berechnen, und diese wiederum erhält man nach der Interpolationsformel von ALLEN

$$\frac{\bar{\mu}}{\varrho} = 7{\cdot}82 \cdot 10^{-3} \cdot z^{2{\cdot}92} \cdot \lambda^{2{\cdot}92}, \qquad (5)$$

worin z die Ordnungszahl des absorbierenden Atoms und λ die eingestrahlte Wellenlänge ist. Aus dieser Formel ergibt sich als Absorptionskoeffizient des Chloroforms für die angewandte Wellenlänge

$$\frac{\bar{\mu}}{\varrho} = 0{\cdot}303. \tag{5a}$$

Diese Berechnung wurde durch den experimentellen Befund an Chloroform bestätigt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass man gewöhnlich nicht den Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$, sondern den Schwächungskoeffizienten μ misst, deren Beziehung zueinander durch die Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\bar{\mu}}{\varrho} + \frac{\sigma_0}{\varrho} \tag{6}$$

angegeben wird. Der aus dem berechneten $\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$ sich ergebende Schwächungskoeffizient des Chloroforms ist

$$\frac{\mu}{\varrho} = 0{\cdot}458, \tag{6a}$$

während sich aus den Beobachtungen ein aus übersichtlichen Gründen ein wenig abweichender Mittelwert von

$$\frac{\mu}{\varrho} = 0{\cdot}422 \tag{6b}$$

ergibt. Die experimentellen Daten dieser Bestimmung werden in einem späteren Kapitel wiedergegeben werden.

Fasst man nun alle genannten Gleichungen unter Anwendung auf den vorliegenden Fall der Zersetzung von Chloroform durch die K-Strahlung des Wolframs ($\lambda = 0{\cdot}209$ Å) zusammen, so ergibt sich als Elektronenausbeute γ der Gleichung (1)

$$\gamma = 0{\cdot}637. \tag{7}$$

Es werden also von der auftretenden Energie E_0 in dem mit Chloroform gefüllten Gefäss 63·7% in Elektronenenergie verwandelt. Hierzu ist als Zusatzglied nun noch die Elektronenenergie zuzufügen, die durch Absorption der Streustrahlung in dem Chloroform entsteht.

Eine Berechnung dieses Zusatzgliedes ist wegen der Divergenz der Strahlung aus den vorhandenen Formeln nicht ohne weiteres möglich. Da es sich aber hierbei im ganzen nur noch um ein Korrekturglied handelt, ist es sicher kein grosser Fehler, wenn man die in Frage kommenden Zahlen für ein System mit parallelem Strahlengang berechnet, und das sich aus dieser Berechnung ergebende Verhältnis der

im System selbst wieder absorbierten Streustrahlung zu der gesamten Streustrahlung auf das vorliegende System mit divergenter Primärstrahlung überträgt[1]). Für parallele Primärstrahlung vereinfachen sich nämlich die von GLOCKER[2]) gegebenen Formeln für die Streustrahlung und lauten dann:

a) für die vorderseitige Streustrahlung:

$$\frac{Z_V}{E_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sigma_0}{\mu} \cdot G(\mu D, \cos \vartheta), \tag{8}$$

b) für die rückseitige Streustrahlung:

$$\frac{Z_R}{E_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sigma_0}{\mu} \cdot e^{-\mu D} \cdot g(\mu D, \cos \vartheta). \tag{9}$$

Beim Einsetzen der Zahlenwerte erhält man dann für die vorderseitige Streustrahlung

$$Z_V = 0{\cdot}055\, E_0 \tag{8a}$$

und für die rückseitige Streustrahlung

$$Z_R = 0{\cdot}018\, E_0. \tag{9a}$$

Aus der Formel für die Gesamtschwächung der Primärstrahlung

$$E = E_0 \cdot e^{-(\bar{\mu} + \sigma_0) D} \tag{10}$$

ergibt sich, dass auf Streuung insgesamt

$$S = 0{\cdot}308\, E_0 \tag{10a}$$

entfällt. Aus den Gleichungen (8a), (9a) und (10a) ergibt sich, dass von der gesamten Streustrahlung von $0{\cdot}308\, E_0$ im ganzen $0{\cdot}073\, E_0$ wieder austreten. Es werden also $0{\cdot}235\, E_0 = 76\,\%$ der gesamten Streustrahlung von dem Chloroform absorbiert, und dies ist die Beziehung, die auf das Versuchssystem mit divergentem Strahlenbündel übertragen werden soll.

Um die im vorhergehenden Abschnitt abgeleitete Beziehung zwischen Gesamtstreustrahlung und wieder absorbierter Streustrahlung auf die vorliegenden Versuche mit divergenter Primärstrahlung zu übertragen, muss man zunächst berechnen, wie sich die Gesamtschwächung auf Absorption und Streuung verteilt. Für die Gesamtschwächung gilt bei divergenter Primärstrahlung

$$\frac{E}{E_0} = \int_0^{\Phi} e^{-\frac{\mu D}{\cos \varphi}} \sin \varphi \, d\varphi. \tag{11}$$

[1]) Näheres über die Rechnung in einer demnächst erscheinenden Arbeit von G. CRONHEIM und N. KÜRTI. [2]) R. GLOCKER und M. KAUPP, Physikal. Z. **22**, 200. 1921.

Die Auflösung ergibt

$$\frac{E}{E_0} = \mu D \left[\frac{1}{\mu D} \cdot e^{-\mu D} - \frac{\cos \varphi}{\mu D} e^{-\frac{\mu D}{\cos \varphi}} - Ei(-\mu D) + Ei\left(-\frac{\mu D}{\cos \varphi}\right) \right]. \quad (12)$$

Im vorliegenden Fall ist

$$\frac{E}{E_0} = 0{\cdot}026. \quad (12\,a)$$

Es werden also $0{\cdot}974 \cdot E_0$ im Chloroform zurückgehalten, von denen $0{\cdot}648 \cdot E_0$ durch Absorption und $0{\cdot}326 \cdot E_0$ durch Streuung verloren gehen. Von der Streustrahlung werden nun nach der früheren Berechnung für parallele Primärstrahlung, die auf den vorliegenden Fall übertragen werden soll, 76 % wieder im Chloroform absorbiert, geben also auch die entsprechende Anzahl Photo- und Compton-Elektronen und müssen deshalb mit berücksichtigt werden. 76 % der Streustrahlung sind aber $0{\cdot}247 \cdot E_0$, und dies ist der Betrag, der bei der Berechnung der Photo- und Compton-Elektronenausbeute der Primärenergie noch zu berücksichtigen ist. Der dieser Energie entsprechende Bruchteil von Elektronenenergie ergibt sich aus dem Verhältnis

$$\frac{\mu + \sigma_v}{\mu} = 0{\cdot}70, \quad (13)$$

so dass schliesslich als zusätzliche Elektronenenergie der Betrag von $0{\cdot}173\, E_0$ folgt.

Tabelle 3.

Zur Bildung von 1 Mol HCl eingestrahlte Energie in $R \cdot \text{cm}^2$	Elektronenenergie aus der Primärstrahlung	Zusätzliche Elektronenenergie	Gesamtbetrag der Elektronenenergie E_e in $R \cdot \text{cm}^2$ für 1 Mol HCl
$4{\cdot}57 \cdot 10^8$	$2{\cdot}91 \cdot 10^8$	$0{\cdot}79 \cdot 10^8$	$3{\cdot}70 \cdot 10^8$
$4{\cdot}86 \cdot 10^8$	$3{\cdot}09 \cdot 10^8$	$0{\cdot}84 \cdot 10^8$	$3{\cdot}93 \cdot 10^8$

Von Wichtigkeit ist jetzt noch die Umrechnung der Elektronenenergie in Wärmeeinheiten. Rump[1]), der vergleichende Energiemessungen an Röntgenstrahlen mit einer Ionisationskammer und einem Calorimeter gemacht hat, fand, dass sich die Beziehung zwischen der R-Einheit und der in Erg/cm² gemessenen Energie in folgender Weise ausdrücken lässt:

$$\varepsilon = 0{\cdot}36 \left(\frac{\mu + \sigma_v}{\varrho} \right)_{\text{Luft}} \cdot \frac{E}{i}; \quad (14)$$

hierin ist E die Energie in Erg/cm², i der Ionisationsstrom und ε die

[1]) W. Rump, Z. Physik **43**, 254. 1927.

Ionisierungsarbeit des Gases, mit dem die Ionisationskammer gefüllt ist, im vorliegenden Falle Luft. RUMP diskutiert in seiner Arbeit noch eingehend, welchen Wert man für die Ionisierungsarbeit der Luft einzusetzen hat und kommt nach Berücksichtigung einer Korrektur[1]), die sich auf Grund einer Nacheichung seiner Ionisationskammer als erforderlich erwies, zu einem Wert von im Mittel 33 Volt. Unter Zugrundelegung dieses Wertes ergibt sich für die vorliegenden Versuche, dass $1\,R = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cal/cm² ist.

Die Versuche hatten ergeben, dass zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff im Mittel $4{\cdot}71 \cdot 10^8\, R \cdot \mathrm{cm}^2$ eingestrahlt werden mussten, von denen 81% ($63{\cdot}7 + 17{\cdot}3$) in Elektronenenergie verwandelt wurden, d. h. chemisch wirksam waren. Zum chemischen Umsatz sind also für je 1 Mol Salzsäure $3{\cdot}81 \cdot 10^8\, R \cdot \mathrm{cm}^2$ verbraucht; das sind aber nach der oben angegebenen Beziehung 21000 cal. Die Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff durch röntgenchemische Zersetzung des Chloroforms erfordert also eine Energie von 21 kcal in Form von Sekundärelektronen.

3. Der Mechanismus der beschriebenen Röntgenreaktionen.

Die zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff erforderliche Energie ist erstaunlich klein, wenn man bedenkt, wie gross die Energien sind, die zur Sprengung des Chloroformmoleküls erforderlich sind. Die Vereinfachungen bei der Berechnung der zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff erforderlichen Energie der Sekundärelektronen sind hiergegen belanglos.

Nach den neuesten Messungen von DADIEU und KOHLRAUSCH[2]) aus dem RAMAN-Effekt ist die Trennungswärme der $C-H$-Bindung im Chloroform 97·6 kcal, und nach GRIMM[3]) ist die Trennungsenergie der $C-Cl$-Bindung 70 bis 76 kcal. Berechnet man nun aus der eingestrahlten Energie die Zahl der maximal möglichen Elementarakte, bei denen Abspaltung eines Chlor- oder eines Wasserstoffatoms erfolgen kann, so sieht man, dass diese Zahl nur einen Bruchteil der umgesetzten Moleküle beträgt. Es müssen sich also an jeden Elementarakt noch weitere Reaktionen anschliessen, die den Umsatz vervielfachen: Es handelt sich also um Kettenreaktionen nach Art vieler bekannter chemischer Wirkungen des Lichts.

[1]) Nach Privatmitteilung von Herrn Prof. GLOCKER. [2]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930. [3]) H. G. GRIMM, zitiert nach Handb. d. Physik **24**, 536.

Im folgenden Abschnitt soll nun versucht werden unter diesem Gesichtspunkt, d. h. unter der Annahme von Kettenreaktionen, zunächst die Chlorwasserstoffbildung aus Chloroform, dann aber auch die schon früher mitgeteilten röntgenchemischen Zersetzungen anderer Kohlenstoffhalogenverbindungen allein und zusammen mit Kohlenwasserstoffen zu erklären. Ein grosser Teil der hierher gehörigen Versuchsergebnisse ist schon früher mitgeteilt worden, doch erscheint es zweckmässig, sie unter den neuen Gesichtspunkten am jeweils gegebenen Ort noch einmal zu erläutern.

Vorerst sollen in der Tabelle 4 die in Frage kommenden Bildungs- bzw. Trennungsenergien zusammengestellt werden.

Tabelle 4.

Trennungswärme der Bindung:	$C—H = 92$ kcal[1]	in Kohlenwasserstoffen
	$C—H = 97{\cdot}4$ „	im Chloroform[2]
	$C—Cl = 73$ „ [1]	
	$H—OH = 111$ „ [3]	
	$Cl—Cl = 58{\cdot}5$ „ [4]	
	$C—C = 71$ „ [1]	
	$C{=}O = 190$ „ [1]	
	$O{=}O = 128$ „ [3]	
	$H—H = 101$ „ [3]	
Bildungswärmen:	$Cl + Cl + O = Cl_2O + 99$ kcal[5]	
	$H + Cl = HCl + 102$ „ [6]	
	$C + O + Cl = COCl + 250$ „ [7]	
	$H + O + Cl = HOCl + 173$ „ [8]	
	$COCl + Cl = COCl_2 + 75$ „ [9]	

[1]) H. G. Grimm, loc. cit. [2]) Dieser Wert ist aus den Zahlen von Dadieu und Kohlrausch berechnet worden unter der Annahme, dass die aliphatische $C—H$-Bindung im allgemeinen einen Wert von 92 kcal hat, und dass die Bindungsfestigkeit proportional dem Quadrat der Grundschwingung ist. [3]) R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. [4]) H. Kuhn, Z. Physik **39**, 77. 1927.

[5]) Berechnet aus:

$Cl_2 + {}^1/_2 O_2 = Cl_2O \quad -24$ kcal (nach Mitteilung von Herrn Wekua, noch unveröffentlicht).

$Cl + Cl = Cl_2 \quad +58$ „

$O = {}^1/_2 O_2 \quad +64$ „

$Cl + Cl + O = Cl_2O \quad +98$ kcal.

[6]) Berechnet aus:

${}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl \quad +22{\cdot}0$ kcal (Thomsen, Thermochem. Untersuchungen. II, 20)

$H = {}^1/_2 H_2 + 50{\cdot}5$ „

$Cl = {}^1/_2 Cl_2 + 29{\cdot}5$ „

$H + Cl = HCl \quad +102$ kcal.

[7]) [8]) [9]) Siehe gegenüberstehende Seite.

Im einzelnen wird man sich den Reaktionsmechanismus in folgender Weise vorzustellen haben: Durch Elektronenstoss erfolgt irgendeine Zerstörung des Chloroformmoleküls, wobei freie Chloratome und ein freies Wasserstoffatom auftreten können. Mit beiden Atomen lassen sich nach folgendem Schema Ketten beginnen, die zu Chlorwasserstoff führen:

I. $Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{\cdot}6$ kcal,
$CCl_3^* + CHCl_3 = Cl + CCl_3 . CHCl_2 + x$ kcal,
$Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{\cdot}6$ kcal usw.

II. $H + CHCl_3 = H_2 + CCl_3 + 3{\cdot}6$ kcal,
$CCl_3^* + CHCl_3 = Cl + CCl_3 . CHCl_2 + x$ kcal

und weiter wie oben.

Sehr wahrscheinlich tritt auch die Reaktion ein:

III. $H + CHCl_3 = HCl + CHCl_2 + 29$ kcal,
$CHCl_2^* + CHCl_3 = Cl + CHCl_2 . CHCl_2 + x$ kcal.

Die Zahl der Kettenglieder ist sicher nicht sehr gross. Aus der Energie der Sekundärelektronen von 21 kcal pro Mol HCl einerseits und der Ablösungsarbeit des Cl-Atoms von 73 kcal folgt, dass bei vollständiger Ausnutzung der eingestrahlten Energie die Ketten eine Mindestlänge von etwa vier Gliedern haben würden. Tatsächlich wird

---

[7]) Berechnet aus:

$C + {}^1/_2 O_2 = CO + 26$ kcal
$C_{Dampf} = C_{Gas} + 150$ „
$O = {}^1/_2 O_2 + 64$ „

$C + O = CO + 240$ kcal
$CO + Cl = COCl + 10$ „ (Privatmitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN)

$C + O + Cl = COCl + 250$ kcal.

[8]) Berechnet aus:

${}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 O_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HOCl + 30{\cdot}0$ kcal (THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen. II, 134)
$H = {}^1/_2 H_2 + 50{\cdot}5$ „
$O = {}^1/_2 O_2 + 64{\cdot}0$ „
$Cl = {}^1/_2 Cl_2 + 29{\cdot}5$ „

$H + O + Cl = HOCl + 174$ kcal.

[9]) Berechnet aus:

$CO + Cl_2 = COCl_2 + 26$ kcal (THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen. II, 364)
$Cl + Cl = Cl_2 + 59$ „

$CO + Cl + Cl = COCl_2 + 85$ kcal
$COCl = CO + Cl - 10$ „

$COCl + Cl = COCl_2 + 75$ kcal.

diese Mindestzahl sicher immer weit überschritten werden, weil durch Dissipierung mehr oder weniger grosse Energieverluste auftreten müssen. Auf der anderen Seite geht aus dem weiter unten zu besprechenden Einfluss des Sauerstoffs hervor, dass die Kettenlänge doch auch nicht extrem gross ist. Man wird vielleicht eine durchschnittliche Kettenlänge von grössenordnungsmässig 10 bis 20 Gliedern anzunehmen haben. Es tritt immer als Zwischenprodukt ein Körper CCl_3 auf, der nach seiner Entstehung eine geringe Aktivierungsenergie mitführen kann, und um überhaupt mit $CHCl_3$ weiter reagieren zu können, aktiviert sein muss. Die Reaktion

$$CCl_3 + CHCl_3 = Cl + CCl_3 . CHCl_2 - 2 \text{ kcal}$$

ist nämlich an sich endotherm und nur möglich, wenn der Körper CCl_3 mindestens die bei seiner Entstehung freiwerdende Energie von 4·6 kcal als Aktivierungsenergie mitbekommt[1]). Der Abbruch der Kette erfolgt offenbar dadurch, dass dieses CCl_3 seine Aktivierungsenergie vor einer Reaktionsmöglichkeit verliert. So ist die früher festgestellte lineare Abhängigkeit der Chlorwasserstoffausbeute von der Intensität der Röntgenstrahlen zu verstehen. Der Fall, dass ungesättigte Zwischenkörper der Reaktionskette sich gegenseitig absättigen, kommt offenbar nicht vor. Diese Art des Abbruchs ergäbe nämlich eine Abhängigkeit der Chlorwasserstoffausbeute von der Quadratwurzel aus der Intensität, da ja die Konzentration jedes Zwischenglieds der Kette der eingestrahlten Intensität direkt proportional ist. Ein Abbruch der Kette durch Verunreinigungen hätte auch eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute von der Intensität zur Folge, ist aber infolge der leichten Reproduzierbarkeit der Versuche an verschiedenen Chloroformproben unwahrscheinlich. Man muss allerdings auch annehmen, dass das entaktivierte Radikal CCl_3 auf irgendeine Weise als solches verschwindet (durch Anlagerung?), weil sonst die Möglichkeit besteht, dass es doch einmal durch Stoss die zur Reaktion mit Chloroform nötige Aktivierungsenergie erhält. Über diese Verschwindereaktion des Körpers CCl_3 kann nichts gesagt werden.

Unter dem Gesichtspunkt der Kettenreaktionen ist auch der Einfluss des Sauerstoffs auf die Bildung sowohl von Chlorwasserstoff

[1]) Aus der geringen Zahl der Kettenglieder kann man sogar schliessen, dass die Aktivierungsenergie noch wesentlich grösser ist, indem die Radikale, die aus der Kette noch innere Energie enthalten, durch die der Temperatur entsprechenden aktivierenden Stösse reaktionsfähig gemacht werden.

als auch von unterchloriger Säure zu verstehen. In Tabelle 1 war gezeigt worden, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff die Chlorwasserstoffbildung vermehrt wird, und dass ausserdem daneben unterchlorige Säure entsteht. Hier ist die folgende Kette möglich:

$$CCl_3 + O_2 = COCl + Cl_2O + 1 \text{ kcal},$$
$$COCl + CHCl_3 = COCl_2 + CHCl_2 + 2 \text{ kcal},$$
$$CHCl_2 + O_2 = HClO + COCl + 52 \text{ kcal},$$
$$COCl + CHCl_3 = COCl_2 + CHCl_2 \text{ usw.}$$

Daneben verläuft dann die einfache chemische Umsetzung

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$$

entweder mit dem gelösten Wasser oder beim Ausschütteln mit Wasser zur Bestimmung der gebildeten Salzsäure. Dies erklärt, dass man auch bei völlig trockenem Chloroform bei Sättigung mit Sauerstoff recht erhebliche Mengen Chlorwasserstoff erhalten kann. Auch bei dieser Kette wird man annehmen, dass die bei der $COCl$-Bildung jeweils auftretende Energie von 1 bzw. 52 kcal wenigstens zum Teil als Aktivierungsenergie erhalten bleibt[1]). Lässt man andererseits das entstehende Produkt $CHCl_2$ mit Chloroform reagieren, so gilt dafür dasselbe, was für die Reaktion von CCl_3 mit Chloroform schon ausgeführt ist.

Die Reaktion des Körpers CCl_3 mit Sauerstoff ist im Gegensatz zu der mit Chloroform exotherm. Macht man die Annahme, dass zum Eintritt dieser Reaktion keine irgend nennenswerte besondere Aktivierungsenergie erforderlich ist, so muss jedes Zusammentreffen mit Sauerstoff zur Reaktion nach obigem Schema führen.

Dieser Umstand zusammen mit der Tatsache, dass die Reaktion von $CHCl_2$ mit Sauerstoff mit noch viel grösserer Energieausbeute verläuft, und dadurch lange Ketten schafft, erklärt den starken

[1]) Die frühere Annahme, dass Reaktionen mit freien Atomen oder Radikalen ohne jede Aktivierungsenergie verlaufen, ist durch die Theorie von London nicht gestützt. Seine Theorie lässt es auch für diese Reaktionen vermuten, dass sie eine wenn auch nur kleine Aktivierungswärme benötigen. Die letzten Arbeiten von Bodenstein (noch unveröffentlicht) über den Mechanismus bei der Chlorknallgasreaktion führen auch bereits auf diese Annahme hin, und Harteck hat bei seinen Versuchen mit Sauerstoffatomen nachgewiesen, dass die benötigte Aktivierungsenergie sogar erheblich sein kann. (Vgl. P. Harteck, Vortrag Bunsengesellschaft Heidelberg 1930, noch ungedruckt.)

Einfluss, den der Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten trotz seiner geringen Konzentration auf die Säureausbeute hat[1]).

In einer früheren Arbeit war schon die Tatsache mitgeteilt worden, dass kleine Mengen von Ligroin oder Cyclohexan dem Chloroform zugesetzt die Ausbeute an Chlorwasserstoff wesentlich herabsetzen, also eine dem Alkohol ähnliche hemmende Wirkung haben. In weiteren Versuchen war ferner festgestellt worden, dass die Ausbeute an unterchloriger Säure bzw. Chlormonoxyd kleiner als $0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Mol, nämlich nur eben spurenhaft war, obgleich stets Sauerstoff zugegen war.

Diese Herabsetzung der Säurebildung scheint darauf zu beruhen, dass das Ligroin die Reaktionen stört, die sonst mit dem Sauerstoff verlaufen. Für diese Annahme spricht auch der Befund, dass bei Anwesenheit von Ligroin nur Spuren von unterchloriger Säure bzw. Chlormonoxyd entstehen, und dass die Chlorwasserstoffausbeute bei gleichem Ligroinzusatz durch den Wasser- und Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten so gut wie gar nicht beeinflusst wird. Man hätte den Einfluss von Kohlenwasserstoffen dann so zu verstehen, dass die Bildung von Chlorwasserstoff in der „reinen“ Chloroformkette durch ihre Anwesenheit nicht gestört wird, während die mit dem Sauerstoff verlaufenden Ketten durch den Kohlenwasserstoff abgebrochen werden. Formelmässig könnte man sich dies etwa in folgender Weise vorstellen:

$$CCl_3 + O_2 = COCl + Cl_2O \quad (1)$$

$$COCl + CH_3(CH_2)_6CH_3 = {}^{H}_{O}\!\!>C \cdot CH_2(CH_2)_6CH_3 + Cl. \quad (2)$$

Das hierbei auftretende Chloratom könnte seinerseits immer nur eine „reine“ Chloroformkette weiterführen, in der ja nur Chlorwasserstoff entsteht. Diese Weiterführung gibt immer nur eine geringe Ausbeuteerhöhung gegenüber der starken Ausbeuteerhöhung durch die

[1]) Der hier angenommene Reaktionsmechanismus für sauerstoffhaltiges Chloroform steht im Einklang mit einer anderen Beobachtung, nämlich der Tatsache, dass der dem Chloroform gewöhnlich beigemischte Alkohol stark verzögernd auf die Säurebildung wirkt. Bekanntlich verhindert ja Alkohol die im Licht vor sich gehende Bildung von Phosgen aus Chloroform, wofür allerdings eine ins einzelne gehende Deutung nicht gegeben werden kann (N. Schoorl und C. M. van den Berg, Pharmac. Weekbl. **42**, 877. 1905. Chem. Ztrblt. **1905**, II, 1623). Da nun bei der röntgenchemischen Zersetzung von sauerstoffhaltigem Chloroform der Säurebildung die Entstehung von Phosgen vorausgeht, ist es verständlich, dass diese Säurebildung bei Anwesenheit von Alkohol zurückgedrängt wird. Über diese reaktionshemmende Wirkung des Alkohols liegen genauere Versuche nicht vor.

Sauerstoffkette. Eine Stütze findet diese Auffassung noch darin, dass ja unmessbare Spuren von Chlormonoxyd nachgewiesen werden konnten, das am Anfang jeder durch den Kohlenwasserstoff abgebrochenen Chloroform-Sauerstoffkette entstehen muss.

Durch die Annahme von Kettenreaktionen werden auch noch andere frühere Versuchsergebnisse verständlich. Es war gezeigt worden, dass in Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoffen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ebenfalls Chlorwasserstoff entsteht, und es hatte sich ausserdem eine seinerzeit nicht aufgeklärte, merkwürdige Abhängigkeit der Ausbeute von dem Mischungsverhältnis gezeigt. Bei der Annahme von Kettenreaktionen ist dies jedoch gar nicht mehr merkwürdig. Denn ebenso wie das Chlor aus dem Tetrachlorkohlenstoff eine Kette einleiten kann, kann es der Wasserstoff aus dem Ligroin, und dies erklärt, wie im folgenden dargelegt wird, vollständig die Beziehung zwischen Säureausbeute und Mischungsverhältnis. Zunächst sind in Tabelle 5 noch einmal die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 5. 60 Kilovolt. 2 Milliamp. 2 Stunden.
Zu 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden zugesetzt:

	Ligroin					Cyclohexan	
cm³ Molprozent	0·10 0·5	0·25 1·6	2·00 10·6	5·00 22·5	10·0 37·2	0·25 1·5	2·00 10·4
Säureausbeute in 10^{-6} Mol	7·2 7·2	10·2 9·3	7·2 7·7	8·6 7·8	6·6 —	9·3 6·8	5·0 5·3

Auch in diesem Falle lässt sich die Bildung von Chlorwasserstoff durch eine Kettenreaktion erklären:

$$Cl + CH_3.(CH_2)_6.CH_3 = HCl + CH_2.(CH_2)_6.CH_3 + 10\ \text{kcal},$$
$$CH_2(CH_2)_6.CH_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3(CH_2)_7.CH_3 + x\ \text{kcal},$$
$$Cl + CH_3.(CH_2)_6.CH_3 = HCl + CH_2(CH_2)_6.CH_3\ \text{usw.}$$

Für diese Kette gelten in bezug auf Energieausbeute und Kettenabbruch ganz ähnliche Bedingungen wie bei der Chloroformkette. Der Energieüberschuss von 10 kcal in dem ersten Glied muss ganz oder teilweise auf den Ligroinrest übergehen, um das zweite Glied zu ermöglichen. Genau so wie beim Chloroform würde auch hier der Kettenabbruch dadurch erfolgen, dass der Ligroinrest einmal nicht mehr die zur Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff erforderliche Akti-

vierungsenergie erhält. Die Aktivierungsenergie könnte z. B. dadurch verloren gehen, dass sie sich auf die vielen Freiheitsgrade des grossen Moleküls gleichmässiger verteilt.

Ausser mit freien Chloratomen muss man in den Gemischen mit Kohlenwasserstoffen natürlich auch viel häufiger mit dem Vorhandensein freier Wasserstoffatome rechnen als im reinen Chloroform. Dies macht jedoch für die Chlorwasserstoffbildung praktisch gar nichts aus. Mit einem Wasserstoffatom als Kettenbeginn würde die Reaktion nämlich folgendermassen ablaufen:

$$H + CCl_4 = HCl + CCl_3 + 29 \text{ kcal},$$
$$CCl_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3 . CCl_3 + x \text{ kcal}$$

oder auch

$$H + CH_3 . (CH_2)_6 . CH_3 = H_2 + CH_2(CH_2)_6CH_3 + 8 \text{ kcal},$$
$$CH_2(CH_2)_6CH_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3CH_2 . (CH_2)_6CH_3 + x \text{ kcal}$$

und nun weiter wie oben.

Man sieht, dass man immer schon im zweiten Glied der Kette Chlor bekommt, das die Kette dann wie oben fortsetzen kann.

Der Umstand, dass man sowohl mit Wasserstoff- wie auch mit Chloratomen Ketten mit gleicher Chlorwasserstoffausbeute beginnen kann, erklärt nun auch die schon früher festgestellte Beziehung zwischen der Säureausbeute und dem Mischungsverhältnis Tetrachlorkohlenstoff : Ligroin in folgender Weise: In Reihe 5 der Tabelle 6 sind die für eine Wellenlänge von 0·8 Å sich ergebenden spezifischen Schwächungskoeffizienten eingetragen. Setzt man diese Schwächungskoeffizienten, wie dies in Reihe 7 geschehen ist, in Beziehung zu der Menge gebildeten Chlorwasserstoffs, so ergibt sich, mit Ausnahme des ersten Wertes für sehr kleine Ligroinkonzentration, ein ziemlich konstanter Wert.

Tabelle 6.

1	cm³ CCl_4	10·0	10·0	10·0	10·0	10·0
2	cm³ Ligroin	0·1	0·25	2·0	5·0	10·0
3	Molprozent CCl_4	99·5	98·4	89·4	77·2	62·8
4	Molprozent Ligroin	0·5	1·6	10·6	22·8	37·2
5	$\frac{\mu}{\varrho}$ des Gem.	15·0	14·8	13·5	11·8	9·75
6	Säureausbeute in 10^{-6} Mol	7·2	9·8	7·9	8·2	6·6
7	$\frac{\mu}{\varrho} : HCl$	2·09	1·51	1·71	1·44	1·48

Das heisst nichts anderes, als dass die Chlorwasserstoffausbeute aus Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin mit Ausnahme extrem hoher oder niedriger Konzentrationen eines der beiden Stoffe unabhängig ist von dem Mischungsverhältnis und nur abhängig von der Absorption der Röntgenstrahlen durch das jeweilige Gemisch. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen — wie bei dem ersten Wert — muss man annehmen, dass die durch Sekundärelektronen in Freiheit gesetzten Chlor- bzw. Wasserstoffatome wenigstens teilweise verschwinden, ehe sie die Möglichkeit haben, eine der angenommenen Reaktionsketten einzuleiten. Die Konstanz des Verhältnisses von Absorption zu Ausbeute ist ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit der oben dargelegten Auffassung, dass es für die Ausbeute belanglos ist, ob durch Elektronenstoss ein Wasserstoff- oder ein Chloratom aus seiner Bindung gelöst wird, sondern dass es nur auf die Gesamtzahl der in Freiheit gesetzten Atome ankommt. Deren Zahl ist aber direkt proportional der Absorption, so dass sich ein konstantes Verhältnis zwischen Absorption und Ausbeute ergeben muss.

Es seien zum Schluss noch Versuche mit Gemischen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff besprochen, deren Ergebnisse in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Auch diese zunächst merkwürdig erscheinenden Ergebnisse lassen sich ohne irgendwelche Einführung

Tabelle 7.

	cm³ $CHCl_3$	12·0	8·0	0·4
	cm³ CCl_4	—	4·0	11·6
	Molproz. $CHCl_3$	100	70	4
	Molproz CCl_4	—	30	96
	Gesamtsäureausbeute in 10^{-6} Mol:			
B	60 Kilovolt. 2 Milliamp. *Fe*-Antikathode, 2 Stunden	20·0	17·2	—
C	100 Kilovolt, 2 Milliamp. *W*-Antikathode, 2 Stunden	16·4	—	12·4
	Unterchlorige Säure in 10^{-6} Mol:			
B		3·0	4·0	—
C		0·0	—	0·0

Bei der Probe *B* handelt es sich um eine Mischung, der durch nicht ganz ausreichende Vorbehandlung mit Natrium der grösste Teil des gelösten Wassers und Sauerstoff entzogen worden war. In der Versuchsreihe *C* wurden nur wasser- und sauerstofffreie Flüssigkeiten verwandt.

neuer Annahmen durch einen Kettenmechanismus erklären. Das Auffallende an den Zahlen der Tabelle 7 ist die Tatsache, dass, besonders wenn man die Ergebnisse an der Probe C betrachtet, keine Abhängigkeit zwischen der Säureausbeute und dem Wasserstoffgehalt der Systeme besteht, dass vielmehr die Chlorwasserstoffmenge nur wenig zurückgeht, während die Chloroform- und damit die Wasserstoffkonzentration stark vermindert wird.

Die Kettenreaktionen, die man in diesem Falle anzunehmen hat, ergeben sich ohne weiteres aus den bisher aufgestellten Gleichungen:

$$Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{\cdot}6 \text{ kcal},$$
$$CCl_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3 \cdot CCl_3 + x \text{ kcal}.$$

Das Ende der Kette ist wieder dadurch gegeben, dass der Körper CCl_3 nicht mehr die zur Reaktion nötige Aktivierungsenergie besitzt.

Stellt man die in Frage kommenden Reaktionsgleichungen zusammen, so ergibt sich folgendes Schema:

1. Absorbierte Energie $J \rightarrow Cl$,
2. $Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3^*$,
3. $CCl_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3 . CCl_3$,
4. $CCl_3^* \rightarrow CCl_3$.

Eine Vereinigung der doch nur in geringer Konzentration vorhandenen Chloratome zu Molekülen ist nicht angenommen, weil keine experimentellen Hinweise dafür vorliegen. Die Chloratome können also bei diesen Konzentrationen praktisch nur nach Gleichung (2) verschwinden. Die nun geltenden Geschwindigkeitsgleichungen lauten:

1. $\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][CHCl_3]$,

2. $\frac{d[Cl]}{dt} = k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4] - k_2[Cl][CHCl_3] = 0$,

3. $k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4] = k_2[Cl][CHCl_3]$

und ebenso

4. $\frac{d[CCl_3^*]}{dt} = k_2[Cl][CHCl_3] - k_3[CCl_3^*][CCl_4] - k_4[CCl_3^*] = 0$

oder umgeformt

5. $k_2[Cl][CHCl_3] = k_3[CCl_3^*][CCl_4] + k_4[CCl_3^*]$,

6. $[CCl_3^*] = \frac{k_2[Cl][CHCl_3]}{k_3[CCl_4] + k_4}$.

Fasst man nun 3 und 6 zusammen, so ergibt sich:

$$7.\quad [CCl_3^*] = \frac{k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4]}{k_3[CCl_4] + k_4},$$

$$8.\quad k_3[CCl_3^*][CCl_4] + k_4[CCl_3^*] = k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4],$$

$$9.\quad [CCl_3^*] = \frac{k_1}{k_4} \cdot J.$$

Fasst man 1 und 3

$$10.\quad \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4]$$

und 9 und 10 zusammen

$$11.\quad \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J + \frac{k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot J[CCl_4],$$

so folgt als Schlussformel

$$12.\quad \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J \cdot \left(1 + \frac{k_3[CCl_4]}{k_4}\right).$$

In dieser Formel, die die Bildung von Chlorwasserstoff angibt, kommt die Chloroformkonzentration und k_2 überhaupt nicht mehr vor, entsprechend der Annahme, dass bei den verwendeten Konzentrationen das Chlor praktisch nicht verschwinden wird, ehe es Gelegenheit zur Reaktion mit Chloroform hat. Die Chlorwasserstoffbildung muss also unter der Annahme einer Kettenreaktion nach obigem Schema weitgehend unabhängig von der Chloroform- und damit auch der Wasserstoffkonzentration der Lösungen sein, wie ja die Versuche ergeben hatten. Die Kettenlänge wird durch das Verhältnis von Reaktion 3 zu Reaktion 4 bestimmt, was auch in der Gleichung (12) zum Ausdruck kommt; das zweite Glied in der Klammer gibt die Zahl der Kettenglieder an. Die durch Primäreffekt sicher auch auftretende Abspaltung von Wasserstoffatomen kann deshalb vernachlässigt werden, weil alle mit Wasserstoff beginnenden Ketten schon bei der zweiten Folgereaktion zu einer der oben genannten Reaktionsgleichungen führen; sie würde deshalb in Formel (12) nur das erste Glied in der Klammer ändern.

Die Bedeutung des Wassers für die Röntgenreaktion liess sich mit den vorliegenden Versuchen nicht erklären. Es liegen Beobachtungen vor, die irgendeine komplizierte Zwischenreaktion vermuten lassen. Bestrahlt man nämlich nicht völlig wasserfreies Chloroform, so tritt je nach Wassergehalt und Bestrahlungsbedingungen nach

kürzerer oder längerer Zeit eine Trübung des Chloroforms ein. Diese Trübung wird durch kleine Teilchen hervorgerufen, die nach dem Aussehen unter dem Mikroskop offenbar Tröpfchen sind. Das Merkwürdige an dieser Erscheinung ist nun, dass im Verlauf einiger Zeit diese Tröpfchen sogar trotz Temperaturerniedrigung wieder verschwinden, dass aber durch neue Bestrahlung die Trübung wieder hervorgerufen werden kann. Gerade dieses Verschwinden und Wiederauftreten schliesst die sehr naheliegende Annahme aus, dass es sich um Auslösung von Übersättigungszuständen handelt, wie dies die α-Strahlen in der Wilsonschen Nebelkammer bewirken. Die gleiche Erscheinung ist auch an anderen organischen Flüssigkeiten beobachtet worden, die sich nur sehr schlecht mit Wasser mischen.

Eine weitere hierher gehörige Beobachtung ist folgende: Bestrahlt man mit Wasser überschichtetes Chloroform, so bildet sich neben der Trübung nach einiger Zeit an der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten auf dem Chloroform eine dünne Haut eines unbekannten Körpers, die ebenso wie die Trübung nach einiger Zeit wieder verschwindet. Auch diese Erscheinung lässt sich wiederholt hervorrufen. Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass bei Anwesenheit von Wasser bei der Bestrahlung von Chloroform irgendwelche komplizierte Zwischenreaktionen vor sich gehen, die eine Erklärung des Wassereinflusses auf die Säureausbeute zunächst noch unmöglich machen.

Durch den Befund, dass alle Röntgenreaktionen in den hier untersuchten Systemen Kettenreaktionen sind, wird die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen in Analogie zu denjenigen chemischen Wirkungen des sichtbaren Lichts gesetzt, die unter Überschreitung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes verlaufen. Dem primären Akt der Absorption des sichtbaren Lichts entspricht hier die Einwirkung eines Sekundärelektrons auf ein einzelnes Molekül, und der Kettenmechanismus führt dann dazu, dass mehr als die unmittelbar von den Einwirkungen der Sekundärelektronen getroffenen Moleküle umgesetzt werden. Auch der von Glocker und Risse untersuchte Fall der Zersetzung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Röntgenstrahlen dürfte als Kettenreaktion verlaufen.

Dass diese beiden näher untersuchten Fälle und wahrscheinlich auch viele andere chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen so zustande kommen, ist wohl kein Zufall. Die ziemlich seltenen Primärakte der Absorption von Röntgenstrahlen — zu einer absolut geringen

Strahlungsdichte kommt noch eine verhältnismässig wenig zahlreiche Unterteilung in Einzelquanten — werden nur zu kleinen, kaum übersehbaren chemischen Umsetzungen führen, und nur wenn durch einen besonderen Reaktionsmechanismus automatisch eine Vervielfältigung des Umsatzes eintritt, erhält man leicht beobachtbare Effekte. Bei der wichtigsten chemischen Wirkung der Röntgenstrahlen, der auf die photographische Platte, führt der Entwicklungsprozess diese Vervielfältigung des Umsatzes in besonders starker Weise herbei.

Anhang.

4. Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlen.

Zur Monochromatisierung der aus der Röntgenröhre mit Wolframantikathode austretenden Strahlung war nur eine Filterungsmethode anwendbar, da eine möglichst grosse Fläche mit möglichst grosser Intensität bestrahlt werden sollte. Es handelte sich also darum, von der Emission der Röhre alles bis auf einen kleinen Spektralbereich um die intensivste Linie (Wolfram-K_{α_1}, $\lambda = 0{\cdot}209$ Å) herum auszulöschen. Zu diesem Zweck wurde das Filter in folgender Weise zusammengestellt.

Um von zwei nicht allzu weit auseinanderliegenden Wellen die kürzere zu absorbieren, gibt es nur eine Möglichkeit, nämlich die Verwendung eines Stoffes, dessen Absorptionskante gerade zwischen den beiden gegebenen Wellenlängen liegt. Eine derartige Substanz ist für das K-Spektrum des Wolframs ($K_{\alpha_1} = 0{\cdot}209$ Å und $K_{\beta_1} = 0{\cdot}184$ Å) Hafnium, dessen Absorptionskante bei $0{\cdot}190$ Å liegt. Es wurde also ein Hafniumfilter aus einem Präparat angefertigt, das $51{\cdot}1$% Hafniumoxyd und $48{\cdot}9$% Zirkonoxyd enthielt; die Dichte war $7{\cdot}7$. Das Filter, das eine Fläche von $29{\cdot}2$ cm^2 hatte, enthielt $6{\cdot}86$ g dieses Präparats, es entsprach also einer Hafniumschicht von $0{\cdot}08$ mm. Die Brauchbarkeit des Filters, d. h. die ausreichende Homogenisierung wurde dadurch geprüft, dass an einem Material mit bekanntem Schwächungskoeffizienten, im vorliegenden Falle Kupferblech, für verschiedene Schichtdicken der Schwächungskoeffizient unter Zugrundelegung des Absorptionsgesetzes

$$E = E_0 \cdot e^{-\mu D}$$

bestimmt wurde. In dieser Gleichung ist E_0 die Intensität der auf die Schicht von der Dicke D auftreffenden und E die Intensität der hindurchtretenden Strahlung. Der Ionisationsstrom in der Ionisationskammer, der der jeweils auftreffenden Strahlungsintensität pro-

portional ist, wird durch die Abfallszeit t des Elektrometerfadens gemessen.

Es war ferner noch zu berücksichtigen, dass die immer mitangeregte Strahlung des Zirkons ($K_{\alpha_1}: \lambda = 0{\cdot}788$ Å) und des Kupfers ($K_{\alpha_1}: \lambda = 1{\cdot}537$ Å) ausgefiltert werden musste. Zu diesem Zweck wurde hinter das Kupfer (von der Röhre aus gesehen) noch ein Aluminiumblech von 2 mm Stärke gelegt, das diese weiche Strahlung so sehr schwächte, dass man praktisch von einer Auslöschung sprechen konnte. Die durch die K-Strahlung des Wolframs ebenfalls angeregte K-Strahlung des Hafniums war für die Filterung ohne Belang, da ihre Hauptlinie, nämlich K_{α_1}, mit einer Wellenlänge von 0·222 Å noch so dicht bei der des Wolframs liegt, dass man eine Mischung derselben praktisch noch als eine homogene Strahlung ansehen darf. Das Filter bestand also jetzt aus 0·08 mm Hafnium, Kupfer in wechselnder Dicke und 2 mm Aluminium. In dieser Zusammenstellung erwies es sich bei einer Dicke der Kupferschicht von 0·5 mm an als ausreichend zur Homogenisierung der bei 100 Kilovolt von der Röhre emittierten Strahlung, indem für Kupfer ein konstanter Massenabsorptionskoeffizient von 1·78 gefunden wurde, wofern die durchstrahlte Kupferschicht dicker als 0·4 mm war.

Wichtig zur Erhaltung einer guten Homogenisierung ist auch die Konstanz der Spannung, mit der die Röhre betrieben wird.

Aus dem Vergleich des gemessenen Massenabsorptionskoeffizienten für Kupfer mit den in der Literatur angegebenen Werten kann nun auch die effektive Wellenlänge bestimmt werden; das ist die Wellenlänge, die dieselben Eigenschaften hat, wie die Strahlung, die durch das Filter hindurchtritt. Im vorliegenden Falle hatte sich für $\frac{\mu}{\varrho}$ von Kupfer ein Mittelwert von 1·78 ergeben. Diesem Schwächungskoeffizienten entspricht nach den Zahlen im Landolt-Börnstein eine Wellenlänge von 0·212 Å, und diesen Wert hätte man als effektive Wellenlänge der für die vorliegenden Versuche benutzten Strahlung anzusehen.

Mit dem oben beschriebenen Filter wurde auch der Absorptionskoeffizient von Chloroform bestimmt. Dies wurde in folgender Weise ausgeführt: Senkrecht über dem Brennfleck der Röhre befand sich in der 34·8 cm entfernten Wand des Bleikastens ein Loch von 27 mm Durchmesser. Auf dieses Loch wurde das Filter gelegt, und auf dem Filter stand ein Glaszylinder mit Korkboden von 38·7 mm Durch-

messer. In den Zylinder wurden wechselnde Mengen von Chloroform hineinpipettiert und die Intensität der jeweils durchtretenden Strahlung gemessen. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Chloroformschicht in Zentimeter	Ionometerabfall in Sekunden	μ	$\frac{\mu}{\varrho}$
0·000	25·2		
0·425	35·0	0·813	0·525
0·850	46·3	0·648	0·432
1·275	60·2	0·603	0·402
1·700	78·5	0·625	0·417
2·125	103·8	0·657	0·438

Der so gefundene Wert von $\frac{\mu}{\varrho}$ stimmt, wie schon erwähnt, auch ausreichend gut mit dem nach der Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = 7{\cdot}82 \cdot 10^{-3} \cdot z^{2\cdot92} \cdot \lambda^{2\cdot92} + \frac{\sigma}{\varrho} = 0{\cdot}458$$

berechneten überein. Dass der gefundene Wert etwas kleiner ist als der berechnete, hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass ein gewisser Teil der vom Chloroform ausgehenden Streustrahlung unvermeidlicherweise die Ionisationskammer trifft und infolgedessen dort mitbestimmt wird. Diesem Fehler ist nicht Rechnung getragen worden. Ausserdem befindet man sich im vorliegenden Falle gerade an der Grenze des Gültigkeitsbereichs der angegebenen Formel, so dass sich auch daraus schon kleine Unstimmigkeiten erklären.

Zusammenfassung.

1. Aus völlig trockenem und sauerstofffreiem Chloroform wird unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen Chlorwasserstoff gebildet. Die gebildete Menge ist der eingestrahlten Röntgenenergie proportional.

2. Zur Bildung eines Mols Chlorwasserstoff aus völlig reinem Chloroform ist es erforderlich, dass von der Energie der Röntgenstrahlen 21 kcal auf sekundäre Elektronen übertragen werden.

3. Die Bildung von Chlorwasserstoff aus dem Chloroform erfolgt durch eine Kettenreaktion. Auch aus Gemischen von chlorsubstituierten Kohlenwasserstoffen mit reinen Kohlenwasserstoffen wird durch Kettenreaktionen bei der Bestrahlung Chlorwasserstoff gebildet. Für die einzelnen Reaktionen werden mögliche Schemata des Kettenmechanismus angegeben.

4. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit schaffen teilweise nicht übersehbare Komplikationen, die aber alle zur Vermehrung der Säureausbeute führen. Neben Chlorwasserstoff tritt dann auch unterchlorige Säure oder Chlormonoxyd auf.

Herrn Prof. Dr. Glocker, Stuttgart, danken wir für sehr wertvolle Ratschläge bei den Ausrechnungen.

Fräulein Dr. Kornfeld, Berlin, danken wir für ihre Beratung bei den reaktionskinetischen Überlegungen.

Herrn Prof. Dr. v. Hevesy, Freiburg, danken wir für die Überlassung des Hafniumpräparats.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit mit Geldmitteln.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Chemiluminescenz der Antimonhalogenide.

Von

S. S. Bhatnagar und **Krishna Gopal Mathur.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Eingegangen am 12. 6. 30.)

Es wird die Chemiluminescenz von Antimon-Chlordampfgemischen ohne und mit Zusatz von Anthracen, Quecksilber, Benzol bzw. einiger phosphoreszierender Sulfide spektrographisch untersucht und diskutiert.

Einleitung.

Zur Aufhellung der Kinetik verschiedener lichtemittierender Reaktionen ist neuerdings ein Studium der Energieverteilung im Spektrum der Chemiluminescenz und der sensibilisierten Fluorescenz durch derartige Reaktionen notwendig geworden. HABER und ZISCH[1]) waren die ersten, die nach diesem Gesichtspunkte Beobachtungen durchführten. Sie zeigten, dass bei dem Zusammenbringen von Alkalidämpfen mit Halogenen bei niedrigen Drucken Reaktionen eintreten, die von der Emission der Resonanzlinien jener Metalle begleitet sind. So wurden bei der Verbindung von Natrium mit Chlor die D-Linien beobachtet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben KALLMANN und FRANZ[2]) ferner gezeigt, dass die Resonanzlinie des Quecksilbers auch dann emittiert wird, wenn eine Mischung von Natrium- und Quecksilberdampf mit Chlor reagiert. Durch eine Betrachtung der zur Anregung der Quecksilberresonanzlinie erforderlichen Energie wurden sie zu der Ansicht geführt, dass die Bildung des Natriumchlorids wahrscheinlich in zwei Schritten vor sich geht:

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl,$$
$$Na + Cl \rightarrow NaCl,$$

wobei der zweite Schritt die zur Anregung der Linie notwendige Energie liefert.

Ein bedeutender Fortschritt in der Kenntnis der Kinetik der Chemiluminescenz ist kürzlich durch die ausgezeichneten Untersuchungen von POLANYI[3]) und seinen Mitarbeitern erzielt worden. Auf Grund einer Verknüpfung der Reaktionsgeschwindigkeit mit den

---

[1]) HABER und ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. [2]) KALLMANN und FRANZ, Naturw. **13**, 441. 1925. [3]) POLANYI u. a., Z. physikal. Ch. (B) **1**, 1. 1928 u. ff.

Luminescenzerscheinungen haben sie den Mechanismus für eine Reihe von Reaktionen zwischen Alkalimetallen und Halogenen sowie Halogenverbindungen geklärt. Sie haben beobachtet, dass ausser durch Reaktionen zwischen den Alkalis und den Halogenen auch durch Mischungen von Natriumdampf mit verschiedenen anorganischen Halogenverbindungen Chemiluminescenz (D-Linienemission) erzeugt wird. Bemerkenswert sind ferner die kinetischen Untersuchungen von Polanyi und Beutler[1]) im Falle der Reaktion zwischen Natrium und Jod. Bei der Einleitung dieser beiden Elemente in ein langes Rohr unter niedrigen Drucken wurden zwei verschiedene Zonen beobachtet. Da sich die Längen dieser Reaktionszonen der dritten Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit proportional erwiesen, so konnten die Autoren zeigen, dass in der einen Zone von etwa 2 cm Länge die Reaktion

$$Na + J_2 = NaJ + J$$

vor sich geht, und zwar ohne jede Lichtemission, während in der anderen Zone von etwa 10 cm Länge die folgende lichtemittierende Reaktion statthat:

$$Na + J + Na = NaJ + Na + h\nu.$$

Ein von diesem verschiedener Mechanismus für die obige Reaktion ist von Ljalikov und Terenin[2]) angegeben worden, als Resultat ihrer spektroskopischen Beobachtungen bei der Reaktion zwischen verschiedenen Alkalimetallen und Jod. Auf Grund einer Betrachtung der Reaktionswärmen der möglichen Zwischenprozesse haben sie den Mechanismus der Vereinigung der beiden Elemente wie folgt angegeben:

$$M + J_2 = MJ_2 + q_1,$$
$$MJ + M = 2\,MJ + q_2,$$

wobei q_1, q_2 die beiden Reaktionswärmen sind.

Die Bedeutung der Chemiluminescenzspektren für das Studium solcher Reaktionen hinsichtlich des Mechanismus ihrer Zwischenprozesse geht aus den obigen Beobachtungen klar hervor. Jedoch ist bisher nur eine beschränkte Zahl von Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit haben die Verfasser nun die Chemiluminescenz studiert, die bei der Reaktion zwischen Antimon und Chlor auftritt; es wurde das Spektrum aufgenommen. Ferner wurden die Fluorescenzspektren von An-

---

[1]) Polanyi und Beutler, Naturw. 13, 717. 1925. [2]) Ljalikov und Terenin, Z. Physik 40, 107. 1926.

thracen, Quecksilber und phosphorescierenden Sulfiden bei der Einführung dieser Stoffe in die Reaktionszone angeregt. Auf Grund einer Betrachtung der zur Anregung dieser Fluorescenzspektren notwendigen Energien wurde der Versuch unternommen, den für die Emission der Chemiluminescenz verantwortlich zu machenden wahren Prozess aufzufinden. Die Ergebnisse dürften insofern von grösserem Interesse sein, als sie die enge Verwandtschaft zwischen Chemiluminescenz, Fluorescenz und Phosphorescenz zeigen.

Experimentelles.

Antimon verbrennt in Chlor bei Atmosphärendruck unter Emission schwacher rötlicher Funken und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Mittels des Quarzspektrographen von Adam Hilger wurden einige Spektren aufgenommen. Die Verbrennungen wurden

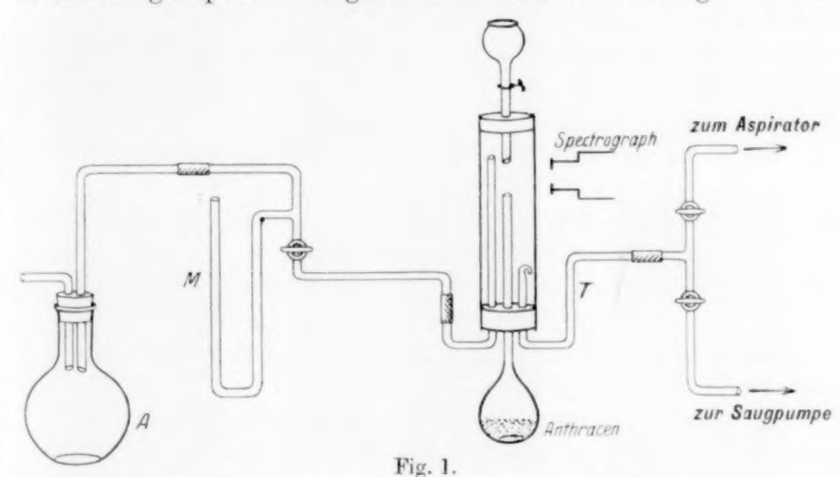


Fig. 1.

in der Weise durchgeführt, dass Antimon in ein kleines Quarzrohr tropfte, durch das ein stetiger Chlorstrom unter Atmosphärendruck geleitet wurde. Zum Eintropfen des reinen Antimonpulvers fand ein kleiner Tropftrichter Verwendung, dessen Mündung so angebracht war, dass unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen eine Säule brennenden Antimons entstand (siehe Fig. 1).

Das Chlor wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf reines Kaliumpermanganat von Merck hergestellt und über Calciumchlorid teilweise getrocknet, da sich das etwas feuchte Chlor als geeigneter erwies.

Nach jeder Verbrennung war das Rohr mit den Dämpfen der Chloride und Oxychloride des Antimons erfüllt, die manchmal einen dicken weissen Niederschlag an den Rohrwänden hervorriefen. Es war daher notwendig, die Apparatur nach jeweils zwei oder drei Verbrennungen zu reinigen und zu trocknen. Um ein gutes Spektrum zu erhalten, war eine Belichtung mit mehr als 2500 Verbrennungen erforderlich. Derartig lange Belichtungen liessen sich aber infolge der erwähnten Reinigung und Trocknung nach wenigen Verbrennungen nur im Laufe mehrerer Tage durchführen.

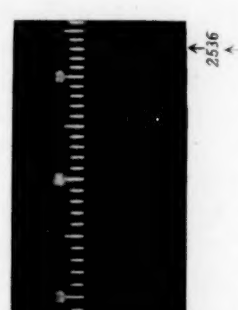
Der Überschuss an Chlor und Antimonchloriddämpfen wurde schliesslich in einen Aspirator übergeführt, wo die Dämpfe über Wasser gesammelt wurden. Durch die Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Aspirator konnte in der gesamten Apparatur ein einheitlicher Chlordruck erhalten werden. Da Chlor bei Anwesenheit von Feuchtigkeit leicht im Lichte oxydiert wird, so wurden die Untersuchungen sämtlich in einem absolut dunklen Raume durchgeführt. Nach jeweils zwei oder drei Verbrennungen wurde frisches Chlor erzeugt.

Das Spektrum des während der Antimonverbrennung emittierten Lichts besteht aus zwei kontinuierlichen Banden (siehe Aufnahme I), von denen sich die eine von $\lambda = 6250$ Å bis $\lambda = 5200$ Å erstreckt und ihr Maximum nahe bei 5950 Å hat, während die andere von $\lambda = 4950$ Å bis $\lambda = 3930$ Å reicht und ihre maximale Intensität ungefähr bei 4650 Å aufweist. Das Spektrum ist in seinem roten Teile ausserordentlich reich und setzt sich intensiv bis an die Grenze der Rotempfindlichkeit des Spektrographen fort.

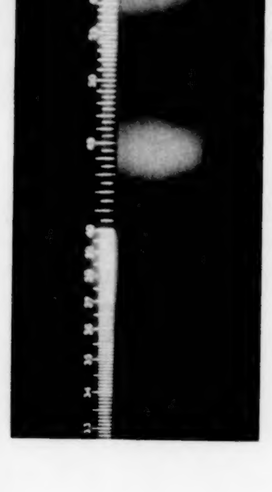
Zwischen $\lambda = 4950$ und 5200 Å ist keine Emission vorhanden. Der Abstand zwischen der Reaktionszone und der Wand des Quarzrohrs betrug höchstens 3 mm. Trotzdem wurde das Absorptionsspektrum einer Mischung von Chlor und Antimonchloriddämpfen getrennt untersucht, und zwar für dieselbe Dicke; jedoch zeigte diese Mischung zwischen $\lambda = 4950$ und 5200 Å keinerlei Absorption. Eine schwache Absorption war nur bei etwa $\lambda = 4850$ Å bemerkbar; da diese Stelle aber in den Bereich der maximalen Intensität einer der Emissionsbanden fällt, so ist klar, dass durch jene Dämpfe keine merkliche Absorption im Emissionsspektrum verursacht wurde.

Auch bei sehr langer Belichtung mit über 8000 Verbrennungen konnte keine Anregung irgendeiner Antimonlinie beobachtet werden.

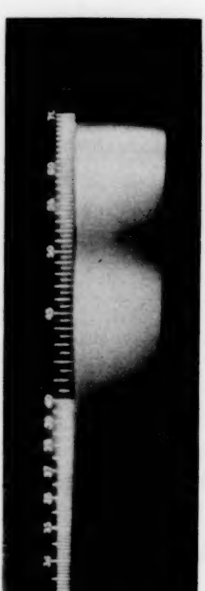
Aufnahme II.



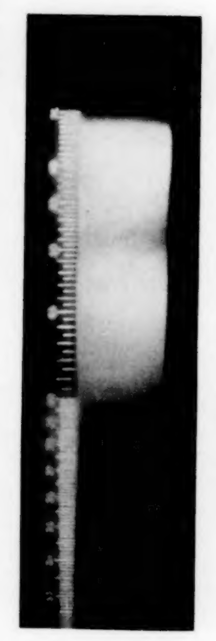
Aufnahme IV (besonderer Teil).



Aufnahme III.



Aufnahme I.



Aufnahme IV (teilweise).

Das Ionisierungspotential des Antimons beträgt ungefähr 8 Volt[1]; dies würde also einer Energie von wenigstens 184000 Calorien für die Ionisierung des Antimons entsprechen. Die Bildungswärme des Antimonpentachlorids beträgt nur 104800 Calorien. Daher ist die Ionisierung des Antimonatoms oder die Anregung irgendeiner der Funkenlinien des Antimons unter den Bedingungen des Experiments nicht wahrscheinlich.

Die Bogenlinien des Antimons sind im allgemeinen stark in den entfernten ultravioletten Gebieten des Spektrums, aber einige der stärksten Linien (bei $\lambda = 2827$, 2769, 2590 und 3637 Å) besitzen Energiequanten von weniger als 105000 cal. Jedoch erschien keine dieser Linien im Spektrum der Antimonverbrennung.

Bei Atmosphärendruck zeigt Chlor eine starke Fluorescenz im grünen Teil des Spektrums. Es waren daher in diesem Gebiet Fluorescenzbanden zu erwarten. Da aber Chlor die Eigenschaft besitzt, über das ganze kontinuierliche Absorptionsspektrum Resonanzfluorescenz zu geben, so wird jede derartige Strahlung wahrscheinlich durch die benachbarten Moleküle absorbiert. Fluorescenzbanden des Chlors lassen sich dagegen bei kleineren Drucken leicht anregen; da aber die Luminescenz der Antimonverbrennung in Chlor bei Drucken von weniger als 30 cm *Hg* erlischt, so konnte die Anregung jener Fluorescenzbanden bei den kleinen Drucken nicht untersucht werden.

Die Fluorescenz von Anthracen und Quecksilber liess sich durch die Einführung der Dämpfe dieser Stoffe in die Reaktionszone leicht erregen. In ähnlicher Weise wurden die Calcium- und Zinkphosphore in Mischung mit dem Antimonpulver zur Luminescenz erregt. Eine Ausnahme bildete Benzoldampf, der seine Fluorescenzstrahlung bekanntlich nur bei sehr kleinen Drucken emittiert.

Anthracen: Die Anthracendämpfe wurden durch Erhitzung von reinem sublimiertem Anthracen in einem kleinen Kölbchen mit einem langen Ableitungsrohr erzeugt. Das offene Ende dieses Rohres befand sich ungefähr 2 cm unter dem Ende des Tropftrichters. Ein kleiner Glaswollepfropfen in der Mündung des genannten Ableitungsrohres verhinderte, dass das Antimon in das Gefäss mit dem geschmolzenen Anthracen fallen konnte.

Das Chlor wurde unter einem so klein wie möglich gehaltenen Druck hindurchgeleitet; aber infolge der Neigung der Reaktion, bei

[1]) Foote und Mohler, The Origin of Spectra, 1922, p. 66.

niedrigeren Drucken nicht mehr zu luminescieren, konnten die Verbrennungen nur bei Drucken zwischen 40 und 76 cm *Hg* durchgeführt werden. Das Chlor wurde vorher in einem Kolben *A* unter Atmosphärendruck gesammelt und dann mittels eines Glashahns in das Quarzrohr geleitet. Mit jenem Kolben war ein Quecksilbermanometer verbunden, um den Chlordruck im Quarzrohr messen zu können. Das Anregungsrohr *T* war über ein T-Stück mit zwei Glashähnen verbunden, von denen der eine die Dämpfe in den Aspirator leitete und der andere zu einer Saugpumpe führte, um das Quarzrohr nach der Reaktion evakuieren zu können. Nach jeder Verbrennung wurde der Hahn, der den Kolben *A* mit dem Quarzrohr verband, geschlossen und die Reaktionsprodukte in den Aspirator übergeführt. Das Quarzrohr wurde dann evakuiert, wieder mit dem Kolben verbunden usw. Die Chlordrucke wurden vor jeder Verbrennung abgelesen. Die Zahl der in den verschiedenen Druckgebieten ausgeführten Verbrennungen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Gasdruck	Anzahl der Verbrennungen
zwischen 75 und 70 cm *Hg*	620
„ 70 „ 60 „ „	1729
„ 60 „ 50 „ „	825
„ 50 „ 45 „ „	800
„ 45 „ 40 „ „	300
	insgesamt 4174

Bei Anwesenheit von Anthracen nahm die Lichtintensität bei den kleineren Drucken beträchtlich ab. Nach einer Belichtung mit ungefähr 4000 Verbrennungen wurde das von der Aufnahme II gezeigte Spektrum erhalten. Es ist viel schwächer als das durch die Verbrennung des reinen Antimons in Chlor erzielte Spektrum. Dagegen ist keine Änderung in der Natur des Spektrums zu bemerken; es treten nur vier neue Banden bei $\lambda = 3900$, 4160, 4230 und 4300 Å auf.

Elston[1]) hat das vollständige Fluorescenzspektrum des Anthracendampfes durch Anregung mit Sonnenlicht bei einem Druck von 76 cm *Hg* aufgenommen und gezeigt, dass es aus einer kontinuierlichen Strahlung besteht, die sich von $\lambda = 3650$ Å bis $\lambda = 4700$ Å erstreckt und Banden aufweist, deren Maxima bei $\lambda = 3900$, 4150 und 4320 Å liegen.

[1]) Elston, J. Astrophys. **25**, 155. 1907.

Die bei der Reaktion freiwerdende Energie ist grösser als für die Anregung der Fluorescenzbanden des Anthracens erforderlich. Die Bildungswärme des Antimontrichlorids beträgt 91400 cal.; das Trichlorid besitzt von den drei Antimonchloriden die kleinste Bildungswärme; aber selbst diese Energie ist noch grösser als die Energiequanten der angeregten Banden. Chlor bildet bei der Reaktion mit Anthracen auch Chloro- und Dichloroanthracen. Beide Reaktionen sind exotherm, aber die Reaktionswärmen sind unzureichend, um die Fluorescenz des Anthracendampfes zu erregen.

Die vier Banden der Aufnahme II, die unter der Wirkung der chemischen Reaktion gewonnen wurden, zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den TESLA-Banden des Anthracens in demselben Gebiet. Bei den Drucken, unter denen die Antimonverbrennungen ausgeführt wurden, zeigt Anthracen in TESLA-Entladungen kein Leuchten. Aber das TESLA-Spektrum besteht bei niedrigen Drucken aus verschiedenen Banden im Ultraviolett, ausser den vier erwähnten Banden, die in beiden Spektren an fast denselben Stellen liegen. Es ist von Interesse zu bemerken, dass eine derartige Ähnlichkeit zwischen den TESLA- und Fluorescenzbanden des Anthracens auch von McVICKER, MARSH und STEWART[1]) beobachtet worden ist.

Phosphorescierende Sulfide. Als kleine Mengen von reinem Calcium- und Zinksulfid mit dem Antimonpulver gemischt und in das Chlor getropft wurden, zeigte sich nur ein reines Spektrum, ähnlich demjenigen der Aufnahme I, ohne jede Phosphorescenzbanden der Sulfide. Das Chlor wurde unter Atmosphärendruck in das Rohr eingeleitet. Die Verdünnung des Antimons durch die Sulfide verursachte eine merkliche Abnahme der Strahlungsintensität; aber Phosphorescenz wurde selbst bei langen Belichtungen mit über 5000 Verbrennungen nicht erzielt. Es ist bekannt[2]), dass reine Proben von CaS, ZnS und $Ca(PO_3)_2$, deren Reinheitsgrad so gross ist, dass sie nicht durch eine Eisenbogenlampe angeregt werden, stark leuchten bei der Verbrennung mit Wasserstoff oder in anderen Flammen. Es war daher zu erwarten, dass ihre Luminescenz in ähnlicher Weise durch Einführung in brennendes Antimon angeregt werden würde. Bei der Vermischung eines Calciumsulfid-Phosphors mit Antimon entstand jedoch eine starke Bande (siehe Aufnahme III),

[1]) McVICKER, MARSH und STEWART, J. chem. Soc. London **127**, 999. 1925.
[2]) Bull. Nat. Res. Counc. **5**, 47. 1923.

die sich von $\lambda = 4650$ Å bis $\lambda = 4200$ Å erstreckt und deren Maximum im Blau liegt.

Benzol. Reine Benzoldämpfe zeigen verschiedene Fluorescenzbanden, die sich vom Violett bis $\lambda = 2120$ Å im Ultraviolett erstrecken. Nachdem das für die Antimonverbrennungen benötigte Chlor mit den Benzoldämpfen gesättigt worden war, nahm die Strahlungsintensität merklich ab, während die Luminescenz im roten Teil des Spektrums stärker wurde. Es entstanden keine Fluorescenzbanden des Benzols, wahrscheinlich deshalb, weil Benzoldämpfe ihre Fluorescenz nur bei sehr kleinen Drucken emittieren, die bei diesen Experimenten nicht verwendet werden konnten.

Quecksilber. Aus einem kleinen Rohr, ähnlich dem für die Anthracendämpfe verwendeten, wurden Quecksilberdämpfe in das Quarzrohr destilliert. Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie vorher, mit dem Unterschiede, dass kein Manometer verwendet und das Chlor direkt unter Atmosphärendruck in das Quarzrohr geleitet wurde. Es wurde eine Belichtung mit insgesamt 8565 Verbrennungen durchgeführt, von denen 1200 in Anwesenheit von flüssigem Quecksilber erfolgten; dieses trat in einem kleinen Strahl in das Quarzrohr ein, und zwar so, dass das Antimonpulver in den Quecksilberstrom tropfte. Die Quecksilberdämpfe wurden bei etwa 230° C durchgeleitet. Um den Korken vor der Hitze dieser Dämpfe zu schützen, wurde das Ableitungsrohr durch einen anderen Glasmantel geführt, der an dem inneren Ende zugeschmolzen war (siehe Fig. 2). Der äussere Mantel wurde durch den Korken geführt und der Raum zwischen diesem und dem Ableitungsrohr mit Asbestwatte gefüllt. Durch eine lange Belichtung mit etwa 9000 Verbrennungen entstand die Quecksilberresonanzlinie (siehe Aufnahme IV) zusammen mit dem kontinuierlichen Spektrum der Antimonverbrennung in Chlor. Die Quecksilberlinie war ausserordentlich schwach. Auf der photographischen Platte war sie deutlich zu erkennen; aber obwohl sie für die Reproduktionszwecke auf ein besonders empfindliches Papier kopiert wurde, ist sie in der Reproduktion nicht zu erkennen.

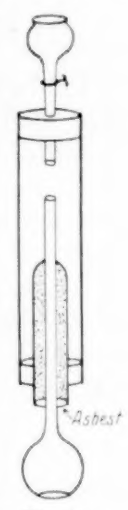


Fig. 2.

Das vollständige Fluorescenzspektrum des Quecksilbers[1]) besteht aus folgenden Teilen:

[1]) Baly, Spektroskopie II, S. 248.

1. einer symmetrischen, strukturlosen Bande, die sich vom Rot bis 3700 Å erstreckt und deren Maximum bei 4850 Å liegt;

2. einer breiten, aber schwachen Bande mit dem Maximum bei 3300 Å; die beiden Banden laufen bei sehr langen Belichtungen zusammen;

3. einer sehr starken Linie bei 2536 Å.

Die Quecksilberlinie 2536 ist zugleich die Resonanzlinie des Quecksilbers. Das zu ihrer Anregung erforderliche Energiequant beträgt 112000 cal, während die Bildungswärmen der drei bekannten Antimonchloride folgende Werte haben:

$$Sb + 3\,Cl \rightarrow SbCl_3 + 91\,400 \text{ cal},$$
$$Sb + 4\,Cl \rightarrow SbCl_4 + 98\,000 \text{ cal},$$
$$Sb + 5\,Cl \rightarrow SbCl_5 + 104\,800 \text{ cal}.$$

Wahrscheinlich verursacht der Zusammenstoss des Quecksilbermoleküls mit dem eben entstandenen und energiereichen $SbCl_5$-Molekül die Anregung der Quecksilberfluorescenz. Wenn angenommen wird, dass die Bildung des Antimonpentachlorids durch die direkte Vereinigung eines Antimonatoms mit fünf Chloratomen erfolgt, so wird jedes $SbCl_5$-Molekül eine überschüssige Energie von 104800 cal mit sich führen. Das Auftreten der Quecksilberresonanzlinie bei 2536 Å weist somit darauf hin, dass die direkte Vereinigung $Sb + 5\,Cl \rightarrow SbCl_5$ ohne Bildung irgendeines vorübergehend existierenden Chlorids für die Emission der Chemiluminescenz während der Reaktion verantwortlich zu machen ist. Die gemessene Bildungswärme des Pentachlorids ist ein wenig kleiner als die zur Anregung der Hg-Resonanzlinie erforderliche Energie. Es sind auch verschiedene andere Fälle bekannt, wo die Anregung der Quecksilberlinie bei chemischen Reaktionen beobachtet wurde, obgleich die Reaktionswärmen an sich nicht zur Anregung ausreichend waren. So hat Bonhoeffer[1]) beobachtet, dass die genannte Linie emittiert wird, wenn Wasserstoffatome sich bei Anwesenheit von Quecksilberdampf verbinden, obwohl die Reaktionswärme nicht mehr als 101000 cal beträgt. Er hat jedoch gezeigt, dass die Quecksilberlinie immer von der Emission gewisser Banden begleitet ist, von denen man weiss, dass sie zum Quecksilberhydrid gehören. Nach Bonhoeffer ist somit die Anregung der Quecksilberlinie wahrscheinlich kein einfacher Prozess, sondern sie erfolgt in mehreren Schritten, bei denen

1) Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **116**, 394. 1925.

das notwendige Energiequant allmählich angesammelt wird. Ähnlich haben KALLMANN und FRANZ[1]) beobachtet, dass die Resonanzlinie des Quecksilbers durch die Reaktion $Na + Cl \rightarrow NaCl$ angeregt werden kann, obgleich die Reaktionswärme nur 109000 cal beträgt. Jedoch haben diese Autoren keine bestimmte Erklärung für diesen Sachverhalt gegeben.

Es ist interessant, noch andere treffende Beispiele für solche Reaktionen zu erwähnen, die von der Emission von höheren Frequenzen begleitet sind, als nach den gemessenen Reaktionswärmen entstehen dürften. Zwei solche wohlbekannte Fälle sind die Zersetzung des Ozons[2]) und die Oxydation des Jodids der MILLONschen Base[3]). Erstere ist von STUCHTEY untersucht worden. Die Reaktionswärme ist auf nur 34000 cal geschätzt worden, während die Zersetzung unter Emission von Licht des fernen Ultravioletts erfolgt. STUCHTEY hat geschlossen, dass irgendein unbekannter Schritt im Zersetzungsprozess die zur Anregung im Ultraviolett erforderliche Energie liefern müsse. Die Zersetzung der MILLONschen Base ist von der Emission einer violetten Luminescenz begleitet. Die Reaktion ist endotherm und infolgedessen von grossem Interesse. Hier ist von PETRIKALN wieder angenommen worden, dass irgendein Zwischenprozess bei der Reaktion die erforderliche Anregungsenergie liefert.

Bei der Durchsicht der obigen wohlbekannten Fälle wird es klar, dass bei denjenigen Reaktionen, an denen komplexe Moleküle teilnehmen, die einzelnen Schritte der Reaktion viel mehr Bedeutung für das Problem der Chemiluminescenz haben als die resultierende Energie des Gesamtprozesses. Die Anregung der Quecksilberlinie in unseren Versuchen weist ebenso auf die Möglichkeit derartiger Zwischenprozesse bei der Chemiluminescenz des Antimonchlorids hin. Es ist wohlbekannt, dass die Feuchtigkeit bei der Verbindung verschiedener Elemente mit den Halogenen eine Rolle spielt. Die Bildungswärme des Antimonoxyds beträgt 166000 cal. Ein derartiges katalytisches Verhalten des Wassers bei einer intermediären Bildung eines Oxyds kann also viel mehr Energie liefern als für die Anregung der Quecksilberlinie erforderlich ist, und die Möglichkeit eines solchen Mechanismus bei der Bildung von $SbCl_5$ wird durch die obigen Untersuchungen deutlich angezeigt.

---

[1]) KALLMANN und FRANZ, loc. cit. [2]) STUCHTEY, Z. wiss. Phot. **19**, 161. 1920. [3]) WEISSER, J. physical Chem. **21**, 37. 1921.

Zusammenfassung.

Es wurde die Chemiluminescenz von Antimon-Chlordampfgemischen ohne und mit Zusatz von Anthracen bzw. Quecksilber, Benzol sowie einigen phosphoreszierenden Sulfiden untersucht. Mittels einer sehr grossen Anzahl von Belichtungen konnte das jeweilige Emissionsspektrum aufgenommen werden, abgesehen von den Fällen, wo die Dampfdrucke nicht klein genug waren. Durch eine vergleichsweise Betrachtung der bei den Reaktionen freiwerdenden und der zur Anregung der Fluorescenzspektren erforderlichen Energiebeträge wurde versucht, den für die Chemiluminescenz verantwortlich zu machenden Prozess aufzufinden. Es zeigte sich, dass in den Fällen, wo die anderweitig gemessene Reaktionswärme unterhalb der erforderlichen Anregungsenergie bleibt, irgendwelche Zwischenprozesse die Energie liefern müssen, wie auch andere Autoren angenommen haben. So ist z. B. das Auftreten der Quecksilberresonanzlinie $\lambda = 2536$ Å im Spektrum der Chemiluminescenz höchstwahrscheinlich auf das katalytische Verhalten des Wasserdampfes zurückzuführen (vorübergehende Bildung des Antimonoxyds).

Lahore (Indien), Chemisches Laboratorium der Punjab-Universität.

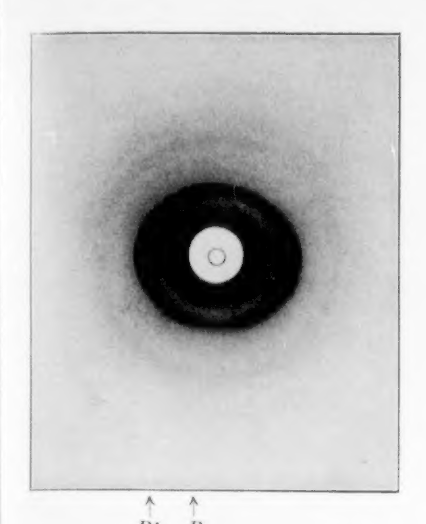


Fig. 1. Schreibpapier (11 % Asche) parallel zur Papierfläche durchstrahlt

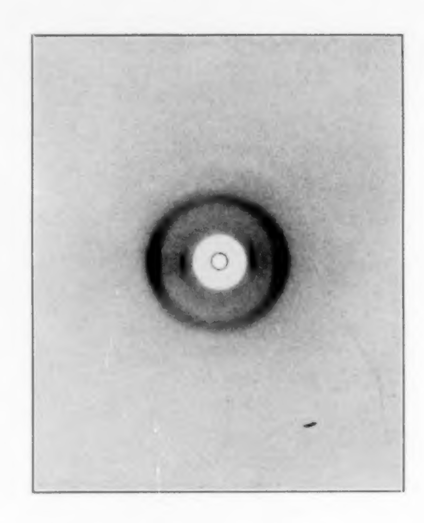


Fig. 2. Papier aus Hydratzellulose parallel zur Papierfläche durchstrahlt

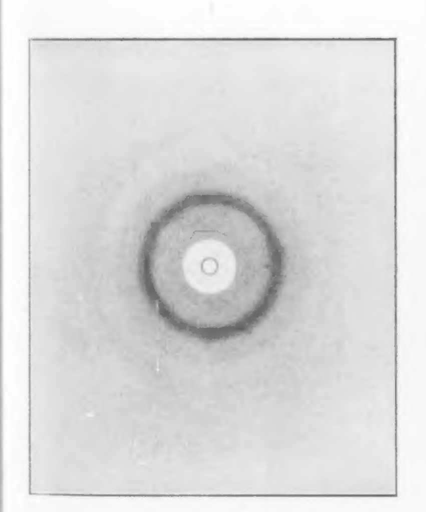


Fig. 3. Papier aus Hydratzellulose (0.3 % Asche) senkrecht zur Papierfläche durchstrahlt

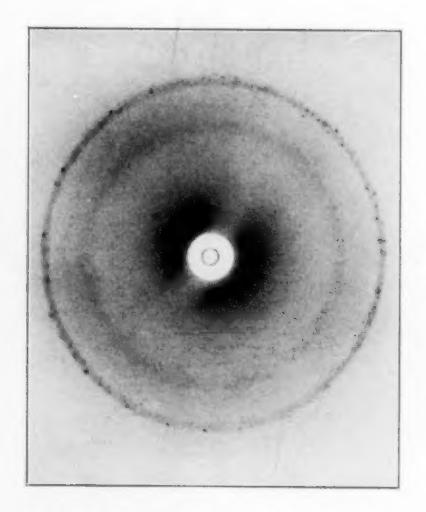


Fig. 4. Asche des Schreibpapiers der Fig. 1

Zeitsc

I
Ce

Heß-

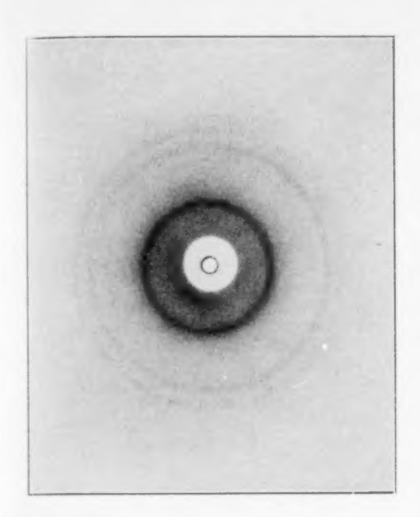


Fig. 5. Kaolinpulver, als Pasta auf Cellitfilm ausgebreitet, senkrecht zur Filmfläche durchstrahlt

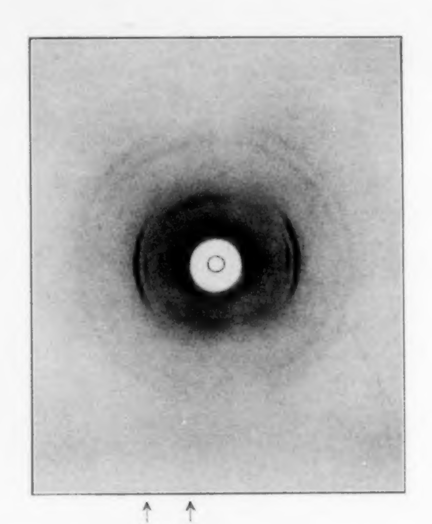


Fig. 6. Kaolinpulver, als Pasta auf Cellitfilm ausgebreitet, parallel zur Filmfläche durchstrahlt

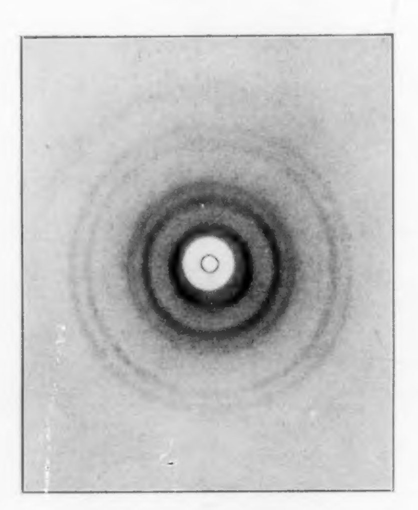


Fig. 7. Kaolinpulver ungeordnet

